ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

УДК 539.219.3 PACS 66.30.–h, 82.56.Lz, 87.15.Vv.

Ю. О. Ляшенко, С. І. Дерев'янко, О. А. Шматко

РОЗРАХУНОК ВПЛИВУ СЕГРЕГАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ НА РУХ МІЖФАЗНИХ МЕЖ ЗА КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ В СИСТЕМІ Pb-Sn

Проаналізовано залежності концентраційних профілів за різних значень швидкості руху всередині межі зерна в напрямку її руху за коміркового розпаду та розраховано залежність швидкості розсіяння вільної енергії Гіббса, що виникає в результаті притягання сегрегованих атомів межею зерен, від швидкості цієї межі. В роботі досліджено рівняння руху межі зерна з використанням дифузійної моделі поверхні розмежування фаз та побудовано модель процесу гальмування руху межі зерна сегрегованими атомами. Модель було використано для описання особливостей руху межі зерна за коміркового розпаду, коли висококутова межа зерна рухається в область пересиченого і пружно деформованого бінарного твердого розчину, залишаючи за собою область збідненого і менш термодинамічно нерівноважного твердого розчину. Для розрахунку термодинамічних властивостей суміжних фаз та енергій сегрегацій використано узагальнену модель Мієдеми згідно якої розраховано поверхневі ентальпії, ентальпію змішування твердого розчину для системи Pb-Sn та значення енергії сегрегації за різних концентрацій Sn. Показано, що швидкість розсіяння вільної енергії Гіббса, що виникає в результаті притягання сегрегованих атомів межею зерен, зменшується зі зростанням швидкості межі коміркового розпаду.

Ключові слова: дифузія, міграція меж зерен, притягання домішок, комірковий розпад, розсіяння енергії.

1. Вступ

Експлуатаційна стабільність полікристалічних бінарних та багатокомпонентних металічних систем за низьких гомологічних температур залежить від мобільностей міжфазних меж та кінетики сегрегації компонентів на них. Якщо міжфазні межі рухаються з достатньо високою швидкістю, то процес сегрегації починає бути залежним від величини цієї швидкості і для описання процесу слід застосувати динамічний коефіцієнт сегрегації. При цьому всередині міжфазних меж виникає концентраційний розподіл, що відповідає нерівноважній сегрегації. Виникнення таких нерівноважних сегрегацій може спричиняти додаткову дисипацію енергії, що знижує термодинамічний стимул реакції та впливає на значення швидкості руху міжфазної межі [1-3]. Основним кінетичним механізмом, що відповідає за дисипацію енергії всередині міжфазних меж, є процес гальмування їх руху сегрегованими атомами (ефект "solute drag"). Такий процес має місце у випадку відхилення концентраційного розподілу сегрегованих атомів всередині міжфазної межі від такого за рівноважної сегрегації, що опосередковано має бути пов'язане зі зміною поверхневої енергії.

В роботі [3] описано рівняння руху межі зерна з використанням дифузійної моделі поверхні розмежування фаз та побудовано модель процесу гальмування руху межі зерна сегрегованими атомами. Розроблену в [3] модель використано до описання особливостей руху межі зерна за коміркового розпаду, коли висококутова межа зерна рухається в область пересиченого і пружно деформованого бінарного твердого розчину, залишаючи за собою область збідненого і менш термодинамічно

нерівноважного твердого розчину [4-9]. На основі розробленої в [3] моделі в даній роботі проведено розрахунки концентраційних профілів всередині межі зерна в напрямку її руху за коміркового розпаду пересичених сплавів системи Pb-Sn за різних значень концентрації Sn. В рамках модельних наближень розраховано та проаналізовано залежність швидкості розсіяння вільної енергії Гіббса, що виникає в результаті притягання сегрегованих атомів межею зерен, від швидкості цієї межі.

2. Опис моделі

Для розрахунку концентраційного профілю через рухому межу зерна використано дифузійну модель межі поділу фаз [3, 10] та елементи методу фазового поля [11, 12]. Для описання термодинамічних властивостей суміжних фаз та енергій сегрегацій використаємо узагальнену модель Мієдеми [13, 14].

$$g^{\alpha b} = g^{reg} + \xi^2\left(1-\xi^2\right)\left[W_B c(x) + W_A\left(1-c(x)\right)\right], \tag{1}$$

де g^{reg} – енергія Гіббса, W_B, W_A - енергії взаємодії компонентів з межею зерна, причому $P\xi^2\left(1-\xi^2\right)\left(W_A - W_B\right)$ визначає енергію сегрегації [13-16], $0 \le \xi = \frac{x}{h} \le 1$ - безрозмірна координата всередині межі зерна. Для термодинамічного опису α_0-фази додатково до (1) додаємо внесок пружної енергії, пов'язаної з відмінностями в концентрації [17-19]:

$$g^{\alpha_0 b} = g^{\alpha b} + r\left(c_0 - c(x)\right)^2, \tag{2}$$

де $r = \frac{E\eta^2}{1-\nu}$, E – модуль Юнга, ν - коефіцієнт Пуасона, $\eta = \frac{1}{a(c_0)}\left(\frac{da}{dc}\right)_{c=c_0}$ – параметр концентраційного розширення, a – параметр гратниці, c_0 – концентрація пересиченого твердого розчину.

Для розрахунку ентальпії концентрованих твердих розчинів враховуємо, що один компонент випадковим чином розчинений в кристалічній гратці іншого, тоді можливо використати підхід Мієдеми [13, 14]. Далі, за моделлю Мієдеми зернограничная ентальпія сегрегації бінарних сплавів включає в себе як хімічну ентальпію змішування компонентів, так і ентальпію пружної взаємодії атомів різного розміру. Згідно моделі Мак-Ліна [20] рівноважна концентрація сегрегованих атомів у межі зерна визначається з рівняння:

$$\frac{x_{gb}}{1-x_{gb}} = \frac{x_c}{1-x_c}\exp\left(\frac{\Delta H^{seg}}{kT}\right), \tag{3}$$

де x_{gb}, x_c – мольні частки компоненту розчиненої речовини в границі зерна і об'ємі зерна, ΔH^{seg} – ентальпія сегрегації (позитивне значення ентальпії сегрегації визначає схильність межі зерен до сегрегації).

Вираз для потоку компонента В всередині межі зерен в точці з координатою ξ беремо у вигляді [3]:

$$I_B(\xi) = -\frac{D(\xi)c(\xi)\left(1-c(\xi)\right)}{RTV_m h}\frac{d\tilde{\mu}}{d\xi}, \tag{4}$$

де $\frac{d\tilde{\mu}}{d\xi} = \left(\tilde{\mu}^{\alpha_0}\left(c(\xi)\right) - \tilde{\mu}^{\alpha}\left(c(\xi)\right)\right)\frac{df(\xi)}{d\xi} + \left\{\frac{d\tilde{\mu}^{\alpha}}{d\xi} + \left(\frac{d\tilde{\mu}^{\alpha_0}}{d\xi} - \frac{d\tilde{\mu}^{\alpha}}{d\xi}\right)f(\xi)\right\}$, (5)

та використаємо функціональну залежність $f(\xi)$, що визначає співвідношення внесків α_0 та α – фаз до термодинамічних властивостей межі зерна:

$$f(\xi) = \xi^2(3-2\xi) + 3\xi^2(1-\xi^2). \quad (6)$$

Для розрахунку концентраційного профілю всередині межі зерен, що рухається з постійною швидкістю υ, розв'язуємо рівняння:

$$\frac{dc(\xi)}{d\xi} = \frac{A(\xi) - B(\xi)}{C(\xi)}, \quad (7)$$

де

$$A(\xi) = I_B(0) + (c(\xi) - c_L)\frac{\upsilon}{V_m}, \quad (8)$$

$$B(\xi) = -\frac{D(\xi)c(\xi)(1-c(\xi))}{RTV_m h}\left[-2r\left(c_0^m - c(\xi)\right)\frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} + 2\Delta H^{seg}\xi\left(1-2\xi^2\right)\right], \quad (9)$$

$$C(\xi) = -\frac{D(\xi)}{h}\left\{\left[-\frac{2g_2}{V_m RT} + \frac{2r}{V_m RT}f(\xi)\right]c(\xi)(1-c(\xi)) + \frac{1}{V_m}\right\}. \quad (10)$$

При проведенні розрахунків взято до уваги, що коефіцієнт дифузії через межу зерен пов'язаний з перескоком атомів другого компонента через неї, тобто з коефіцієнтом взаємної дифузії в об'ємі зерен та зі зміною його значення в результаті розупорядкування межі зерна (впливу поверхневої енергії). Врахування такого впливу може бути зв'язком коефіцієнта $D(\xi)$ з коефіцієнтом об'ємної дифузії D_υ та значенням поверхневої енергії σ [3].

Для обчислення дисипації енергії всередині межі зерна використано розрахований з (7) концентраційний профіль (див., також [3]):

$$\Psi_{Ds} = \int_0^h I_x X_x \, dx = \int_0^1 \frac{I^2(c(\xi))}{c(\xi)(1-c(\xi))D(c(\xi))} d\xi \ . \quad (11)$$

3. Результати розрахунків та обговорення

Проведемо модельні розрахунки розсіяння вільної енергії внаслідок гальмування межі зерна сегрегованими атомами, що може впливати на параметри коміркового розпаду в системі Pb-Sn [21]. Розрахунки проведемо за значення атомної концентрації в пересиченому твердому розчині α_0 - фази c_0. При цьому розглядається лише одна ділянка межі зерна, де концентрація в α-фазі за фронтом перетворення дорівнює c_L відповідно та швидкості руху міжфазної границі, значення яких було розраховано згідно моделі балансу та максимальності виробництва ентропії [8]. У розрахунках використано значення параметрів коміркового розпаду та потенціали Гіббса для чистих компонентів, що описані в роботі [3].

Значення ентальпій змішування та енергії сегрегації були розраховані згідно моделі Міедеми [13, 14], розробленої для системи Pb-Sn [22]. Ентальпія змішування твердого розчину Pb-Sn, розрахована за моделлю Міедеми [14] приймає значення $\Delta H^{form} = 2{,}85$ Дж/моль. Поверхневі ентальпії мають значення: $\Delta H^{inter}(BinA) = 995$ Дж/моль та $\Delta H^{inter}(AinB) = 6709$ Дж/моль, де A - Sn, B – Pb. В проведених розрахунках значення енергії сегрегації, дорівнює $\Delta W = \Delta H^{seg} = 1622{,}74$ Дж/моль.

Для розрахунків використано оптимізаційну процедуру підбору параметрів c_0^m та значення поверхневої енергії, що виникає в межі зерна між α_0 та α - фазами з метою забезпечення виконання крайових умов [3].

В результаті розрахунків побудовано концентраційні профілі $c(\xi)$ за різних значень швидкості руху межі зерна, які подано на Рис. 1 та залежності швидкості розсіяння вільної енергії в залежності від безрозмірного параметра $\frac{\upsilon h}{D_\upsilon}$ на Рис. 2.

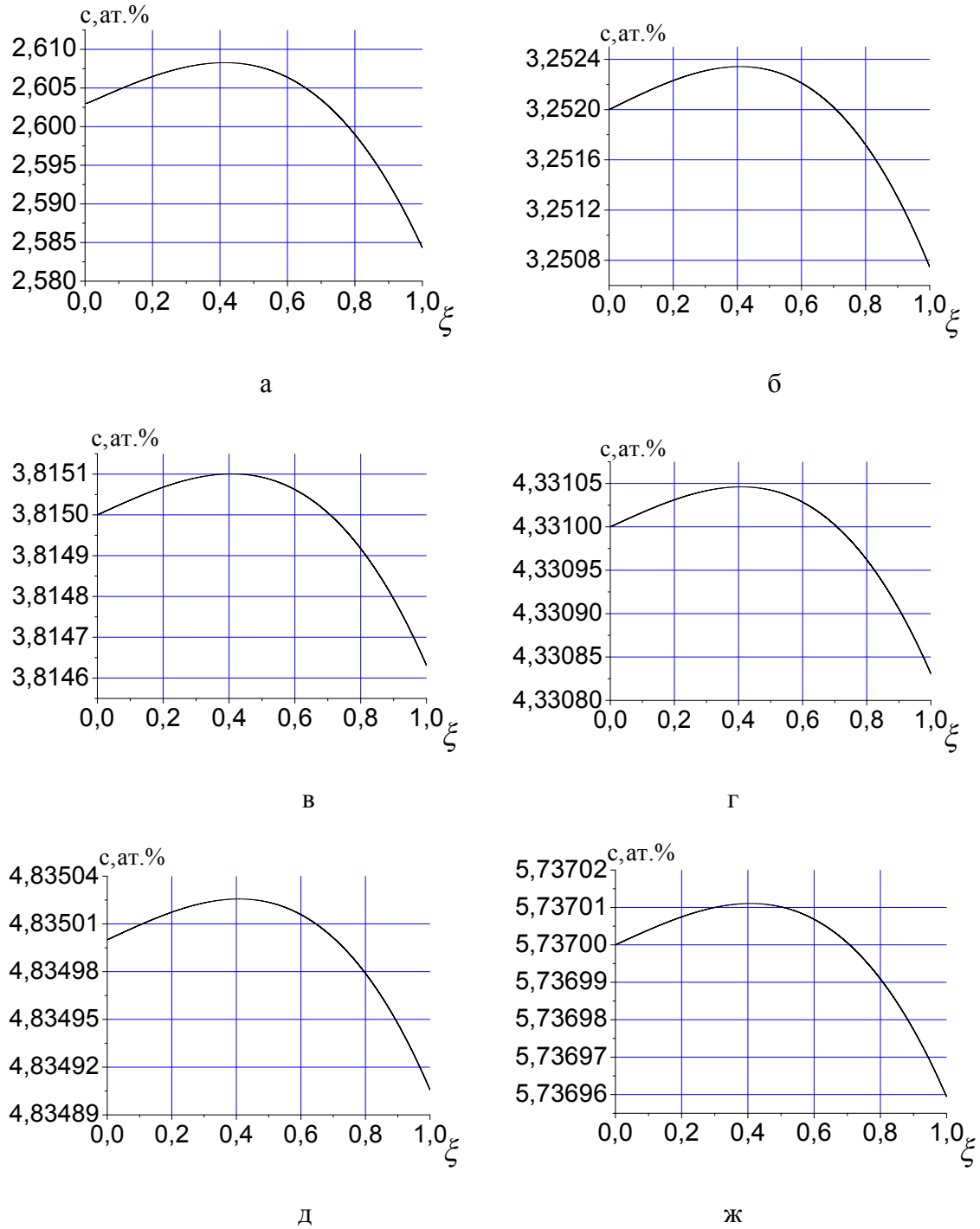

Рис. 1. а, б, в, г, д, ж – залежності концентрації в атомних відсотках від приведеної координати ξ за різних значень c_0, c_L (в ат. %) та швидкостей межі υ (відповідно до таблиці 1).

Таблиця 1

Концентрації в пересиченому твердому розчині α_0 - фази та α -фазі за фронтом перетворення, швидкості руху міжфазної межі [8], що використані для розрахунків.

	c_0, ат. %	c_L, ат. %	υ, м/с
а	5,05	2,603	$2{,}85\times10^{-10}$
б	7,6	3,252	$5{,}45\times10^{-9}$
в	10,03	3,815	$2{,}16\times10^{-8}$
г	12,38	4,331	$5{,}32\times10^{-8}$
д	14,73	4,835	1.06×10^{-7}
ж	19,22	5,737	2.89×10^{-7}

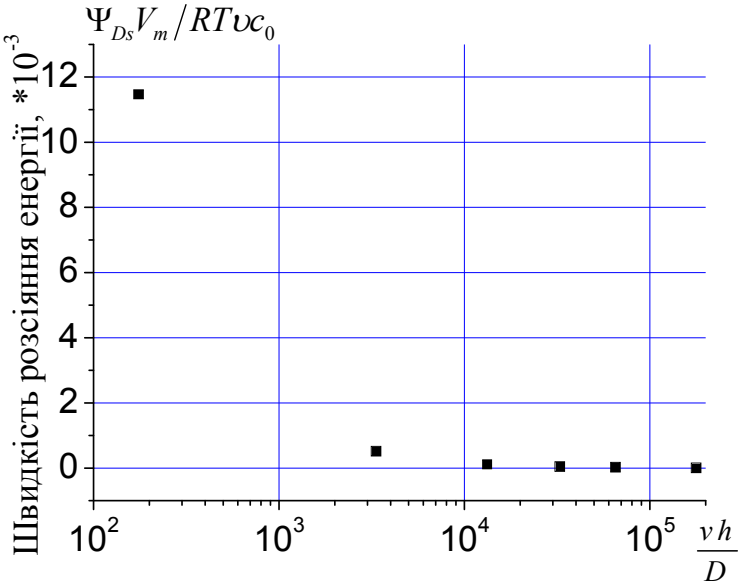

Рис. 2. Розраховані залежності швидкості розсіяння вільної енергії в залежності від безрозмірної швидкості межі $\frac{\upsilon h}{D_\upsilon}$.

Висновки

Побудовано модель процесу гальмування межі зерна за рахунок притягання сегрегованих атомів висококутовою межею коміркового розпаду. Використано модель Міедеми як за розрахунку термодинамічних параметрів твердих розчинів, так і ентальпій сегрегації компонентів на міжфазних межах. Розроблену модель застосовано для опису особливостей руху межі зерна за коміркового розпаду в системі Pb-Sn, що мігрує до області пересиченого і пружно деформованого бінарного твердого розчину. Для опису руху межі зерна використано дифузійну модель поверхні розмежування фаз. На основі розробленої моделі виконано розрахунки концентраційних профілів всередині межі зерна у напрямку її руху, швидкості розсіяння вільної енергії, що виникає за рахунок притягання сегрегованих атомів межею зерен, залежно від швидкості межі зерна за різних пересичень по олову. Встановлено, що швидкість розсіяння вільної енергії за рахунок притягання сегрегованих атомів рухомою межею коміркового розпаду зменшується зі збільшенням швидкості коміркового розпаду.

Список використаної літератури

1. Cahn J. W. The impurity-drag effect in grain boundary motion / J. W. Cahn // Acta metallurgica, – 1962. – V. 10, № 9. – P. 789–794.

2. Hillert M. Solute drag, solute trapping and diffusional dissipation of Gibbs energy / M. Hillert // Acta metallurgica, – 1999. – V. 47, № 18 – P. 4481.

3. Ляшенко Ю. О. Моделювання впливу сегрегації на рух межі зерна на прикладі коміркового розпаду / Ю. О. Ляшенко, Л. І. Гладка, І. О. Шматко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – № 12. – С. 1693–1713.

4. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ – М. : Машиностроение, 1991. – 448 с.

5. Лариков Л. Н. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов / Л. Н. Лариков, О. А. Шматко. – К. : Наукова Думка,–1976. – 259 с.

6. Cahn J. W. The kinetics of cellular segregation reactions / J. W. Cahn // Acta. Met., – 1959.– 7. – P. 18–27.

7. Ляшенко Ю. О. Самоорганізація коміркового розпаду і екстремальність виробництва ентропії / Ю. О. Ляшенко, А. М. Гусак, О. А. Шматко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т. 27. – С. 873–894.

8. Lyashenko Yu. A. Peculiarities of discontinuous precipitation in the Pb-Sn alloy / Yu. A. Lyashenko, N. V. Zaitzeva, O. A. Shmatko // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – Vol. 261 – 262. – P. 61–68.

9. Gusak A. M. Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan, Berlin: Wiley-VCH, –2010 – 476 p.

10. Cahn J. W. Free energy of a nonuniform system / J. W. Cahn, J. E. Hilliard // The Journal of Chemical Physics, – 1958. – V 28. – P. 258–269.

11. Wang H. Solute trapping model incorporating diffusive interface / H. Wang, F. Liu, W. Yang, Z. Chen, G. Yang, Y. Zhou // Acta Mater., – 2008. – 56. – P. 746–753.

12. Li Sh. Numerical solution and comparison to experiment of solute drag models for binary alloy solidification with a planar phase interface / Sh. Li, J. Zhang, P. Wu // Scripta Materialia, – 2010. – V. 62, № 9.– P. 716.

13. Miedema A. R. On the heat of formation of solid alloys II / A. R. Miedema // Less Common Metals. – 1976. – V. 46. – P. 67–83.

14. Bakker H. Enthalpies in alloys – Miedema`s semi-empirical model / H. Bakker – Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, – 1998. – 78 p.

15. Kim S. G. Grain boundary segregation, solute drag and abnormal grain growth / S. G. Kim, Y. B. Park. // Acta Materialia, – 2008. – 56. – P. 3739–3753.

16. Strandlund H. An effective mobility approach to solute drag in computer simulations of migrating grain boundaries, / H. Strandlund, J. Odqvist, J. Agren. // Computational Materials Science, – 2008. – V. 44. – P. 265–273.

17. Hillert M. On the driving force for diffusion induced grain boundary migration / M. Hillert // Scripta Metallica, – 1983. – 17. – P. 237–240.

18. Brechet Y. J. M. Elastic energy and the solute drag effect / Y. J. M. Brechet, G. R. Purdy. // Scripta Metall. Mater., – 1990. – V. 24. – P. 1831–1835.

19. Denton A. R. Vegard`s law / A. R. Denton, N. W. Ashcroft // Phys. Rev., – 1991. – V. 43. – P. 3161.

20. McLean D. Grain Boundaries in Metals / D. McLean. – Oxford Univ., London, 1957. – 346 p.

21. Коваль Ю. М. Структура і стадійність старіння сплавів свинець-олово. / Ю. М. Коваль, А. М. Безуглий, М. І. Дідик, Н. В. Зайцева, О. А. Шматко // Доповіді НАН України. – 2004. – № 2. – С. 102–104.

22. Ляшенко Ю. О. Розрахунок впливу сегрегаційних ефектів на рух міжфазних меж за коміркового розпаду / Ю. О. Ляшенко, С. І. Дерев'янко, О. А. Шматко // Металофізика і новітні технології. – 2015. – Т. 37, № 13. – С. 1619–1632.

References

1. Cahn J. W. (1962). The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta metallurgica*. *10(9),* 789-794.

2. Hillert M. (1999). Solute drag, solute trapping and diffusional dissipation of gibbs energy. *Acta metallurgica*. *47(18),* 4481.

3. Lyashenko Yu. O., Gladka L. I., Shmatko I. O. (2012). Modelyuvannya vplyvu segregatsiyi na rukh mezhi zerna na prykladi komirkovoho rozpadu. *Metallofyzyka y noveyshye tekhnolohyy*, *12,* 1693-1713.

4. Kaur I., Hust V. (1991). *Dyfuziya po mezhakh zeren i faz* M.: Mashynobuduvannya, p. 448 (in Rus).

5. Larikov L. N., Shmatko O. A., (1976). *Nizdryuvatyy rozpad peresychenykh tverdykh rozchyniv*. K.: Naukova Dumka, p. 259 (in Rus.).

6. Cahn J. W. (1959). The Kinetics of Cellular Segregation Reactions. *Acta. Met*. *7,* 18-27.

7. Lyashenko Yu. O., Gusak A. M., Shmatko O. A., (2005). *Metalofizyka i novitni tekhnolohiyi. 27,* 873-894.

8. Lyashenko Yu. A., Zaitzeva N. V., Shmatko O. A. (2007). Peculiarities of Discontinuous Precipitation in the Pb-Sn Alloy. *Defect and Diffusion Forum*. *261 – 262*, 61-68.

9. Gusak A. M., Zaporozhets T. V., Lyashenko Yu. O., Kornienko S. V., Pasichnyy M. O., Shirinyan A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems*. Berlin: Wiley-VCH.

10. Cahn J. W., Hilliard J. E. (1958). Free Energy of a Nonuniform System. *The Journal of Chemical Physics*. *28*, 258-269.

11. Wang H., Liu F., Yang W., Chen Z., Yang G., Zhou Y. (2008). Solute trapping model incorporating diffusive interface. *Acta Mater*. *56,* 746-753.

12. Li Sh., Zhang J., Wu P. (2010). Numerical solution and comparison to experiment of solute drag models for binary alloy solidification with a planar phase interface. *Scripta Materialia*. *62(9),* 716.

13. Miedema A. R. (1976). On the heat of formation of solid alloys II. *Less Common Metals*. *46,* 67-83.

14. Bakker H. (1998). *Enthalpies in Alloys – Miedema`s Semi-Empirical Model*. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd.

15. Kim S. G., Park Y. B. (2008). Grain boundary segregation, solute drag and abnormal grain growth. *Acta Materialia*. *56,* 3739-3753.

16. Strandlund H., Odqvist J., Agren J. (2008). An effective mobility approach to solute drag in computer simulations of migrating grain boundaries. *Computational materials science*. *44,* 265-273.

17. Hillert M. (1983). On the driving force for diffusion induced grain boundary migration. *Scripta Metallica*. *17,* 237-240.

18. Brechet Y. J. M., Purdy G. R. (1990). Elastic energy and the solute drag effect**.** *Scripta Metall. Mater*. *24,* 1831-1835.

19. Denton A. R., Ashcroft N. W. (1991). Vegard`s law. *Phys. Rev*. *43,* 3161.

20. McLean D. (1957) *Grain Boundaries in Metals*. London: Oxford Univ.

21. Koval Yu. M., Bezuhlyy A. M., Didyk M. I., Zaytseva N. V., Shmatko O. A., (2004) *Dopovidi NANU*, 2: 102-104.

22. Liashenko Yu., Derev'ianko S. I., Shmatko O. A. (2015). Rozrakhunok vplyvu sehrehatsiinykh efektiv na rukh mizhfaznykh mezh za komirkovoho rozpadu. *Metal Physics and Advanced Technology (Metalofizyka i novitni tekhnolohii), 37(13),* 1619–1632.

Summary. ***Yu. O. Lyashenko, S. I. Derev'yanko, O. A. Shmatko. The influence of the segregation effects on the motion of interphase boundaries at a cellular decomposition in Pb-Sn system.*** *Stability of polycrystalline binary and multicomponent metallic systems at low homologous temperatures depends on the mobility of the interphase boundaries and segregation kinetics of components at these boundaries. If the interphase boundaries move with sufficiently high velocity, the segregation process starts to depend on the magnitude of their velocity. In this case a dynamic coefficient of segregation should be used for the description of the process. Furthermore, a concentration distribution that corresponds to the non-equilibrium segregation appears within the interphase boundaries. Presence of the non-equilibrium segregation may cause additional dissipation of energy, which reduces the driving force of the thermodynamic reaction and changes the magnitude of the interphase boundary velocity. The main kinetic mechanism responsible for the dissipation of energy within the interphase boundaries is the process of the drag of these boundaries by the segregated atoms (i.e. solute drag effect). This process occurs in case of deviation of the concentration distribution of the segregated atoms from the equilibrium one, which is mediately linked to the change of the interfacial energy. In its turn a change of the surface energy may also change the value of the diffusion coefficient of atoms across the interphase boundary.*

The concentration profiles inside the grain boundary were built and analyzed at different values of the boundary velocity. The rate of the Gibbs free energy dissipation, which appears due to the attraction of the segregated atoms by a boundary, was found as a function of the velocity of the cellular decomposition front. In this work the law of motion of the grain boundaries was investigated by applying the diffusion model of the phase separation interface. The developed model of the interphase boundary drag by segregated atoms was used for the description of the peculiarities of the grain boundary motion during cellular decomposition. During this process the high-angle grain boundary moves toward the region of the supersaturated and elastically deformed binary solid solution leaving behind the region of depleted and less thermodynamically unstable solid solution. The generalized Miedema model was used for the description of the thermodynamic properties of adjacent phases and for the estimation of the segregation energy. According to this model the surface enthalpies, enthalpies of mixing of solid solution in Pb-Sn system and segregation energies were found at different concentration of Sn. It was shown that dissipation rate of the Gibbs free energy decreases with increase of velocity of the cellular decomposition front.

Keywords: diffusion, grainboudary migration segregation, surface energy, cellular decomposition.

Одержано редакцією 25.09.2015 Прийнято до друку 10.10.2015