

PACS: 02.70.-c

INFLUENCE OF THE ADDITIVES OF THE THIRD ELEMENT IN ALLOY Cu-Ti ON ENERGY OF THE SEGREGATION OF THE IMPURITY DURING CELLULAR PRECIPITATION OF THE SOLID SOLUTION

S.I. Derevianko¹, A.K. Kuzniak², Ju.A. Liashenko¹, I.O. Shmatko², O.A. Shmatko²

¹*Cherkassy National University Bohdan Chmelnytsky
Shevchenko blvd. 79, Cherkasy, 18000, Ukraine*

e-mail: urico@ukr.net

²*Institute of Metal Physics. G.V. Kurdyumova NAS
Acad. Vernadsky blvd. 36, Kiev, 03680, Ukraine*

e-mail: igorshmatko989@gmail.com

Received April 23, 2016

The mathematical analysis of influence of additives of the third component (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Zr, In, Sn) on quantities of energies of a segregation of impurities in volume and on boundaries of grains of alloy Cu-4,35 at. % Ti is made during aging on the cellular mechanism. Calculation of enthalpies of a segregation is spent with the account of energies of interatomic and elastic interaction of atoms of a different grade. Effects of experimental researches testify, in particular, to effective accelerating influence Ni on development of cellular decay in alloy Cu-4,35 at. % Ti and essential inhibiting action of the given process by an additive Co. On the basis of modelling calculations of enthalpies of mixture in volume and on boundaries of grains it is erected that for the specified additives distinctions in quantities of an enthalpy of mixture in volume of grains appear considerable. The carried out analysis can be taken as a principle build-ups of model of a dynamic segregation and its influence on velocity of cellular decay in threefold metal systems.

KEYWORDS: segregation, surface energy, grain boundary migration, diffusion, cellular precipitation.

ВПЛИВ ДОДАНКІВ ТРЕТЬОГО ЕЛЕМЕНТУ ДО СПЛАВУ Cu-Ti НА ЕНЕРГІЮ СЕГРЕГАЦІЇ ДОМІШКИ ПІД ЧАС КОМІРЧАСТОГО РОЗПАДУ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

С.І. Дерев'янкo¹, А.К. Кузняк², Ю.А. Ляшенко¹, І.О. Шматко², О.А. Шматко²

¹*Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького*

Україна, 18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 79.

²*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України*

Україна, 03680, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

Виконано математичний аналіз впливу доданків третього компонента (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Zr, In, Sn) на величини енергій сегрегації домішок в об'ємі і на межах зерен сплаву Cu-4,35 ат.% Ti в ході старіння за комірковим механізмом. За розрахунку ентальпій сегрегації взято до уваги значення енергій міжатомної і пружної взаємодії атомів різного сорту. Результати експериментальних досліджень, зокрема, свідчать про ефективне комірчастого розпаду в сплаві Cu-4,35 ат.% Ti під впливом доданку Ni, а також про істотне гальмування цього процесу добавкою Co. На підставі модельних розрахунків ентальпій змішування в об'ємі і на межах зерен встановлено, що для зазначених доданків значними виявляються відмінності в величинах ентальпій змішування в об'ємі зерен. Проведений аналіз може бути покладено в основу побудови моделі динамічної сегрегації та її впливу на швидкість комірчастого розпаду в потрійних металевих системах.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: сегрегація, поверхнева енергія, міграція меж зерен, дифузія, комірчастий розпад

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТРЕТЬЕГО ЭЛЕМЕНТА В СПЛАВ Cu-Ti НА ЭНЕРГИЮ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ В ХОДЕ ЯЧЕЙСТОГО РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА

С.И. Дерев'янкo¹, А.К. Кузняк², Ю.А. Ляшенко¹, И.О. Шматко², О.А. Шматко²

¹*Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого*

Украина, 18000, Черкассы, бульвар Шевченко, 79.

²*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины*

Украина, 03680, Киев, бульвар Академика Вернадского, 36

Выполнен математический анализ влияния добавок третьего компонента (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Zr, In, Sn) на величины энергий сегрегации примесей в объёме и на границах зёрен сплава Cu-4,35 ат.% Ti в ходе старения по ячеистому механизму. Расчёт энтальпий сегрегации проведен с учётом энергий межатомного и упругого взаимодействия атомов разного сорта. Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют, в частности, об эффективном ускоряющем влиянии Ni на развитие ячеистого распада в сплаве Cu-4,35 ат.% Ti и существенном торможении данного процесса добавкой Co. На основании модельных расчётов энтальпий смешения в объёме и на границах зёрен установлено, что для указанных добавок значительными оказываются различия в величинах энтальпии смешения в объёме зерен. Проведенный анализ может быть положен в основу построения модели динамической сегрегации и ее влияния на скорость ячеистого распада в тройных металлических системах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сегрегация, поверхностная энергия, миграция границ зерен, диффузия, ячеистый распад

Одним из кардинальных вопросов в исследовании кинетики фазово-структурных превращений в ходе таких процессов как рекристаллизация, рост зёрен, ячеистый распад пересыщенных твёрдых растворов [1,2],

кинетической и термодинамической стабилизации нанокристаллических плёнок под влиянием примесных сегрегаций на межфазных границах [3-5] является анализ влияния добавок третьего элемента на подвижность границ зёрен в сплавах. Собственно сегрегация атомов на межзёренных и межфазных границах есть одним из важнейших факторов, влияющих на термодинамическую и эксплуатационную стабильность поликристаллических структур. Следует иметь в виду существенное различие равновесных и неравновесных сегрегаций. Равновесные сегрегации, образующиеся на неподвижных границах, описываются с помощью термодинамических принципов равновесия подсистем [5-9]. Иначе описываются процессы динамических сегрегаций, протекающих на поверхности раздела фаз, мигрирующей с определённой скоростью [10-15]. В случае, когда поверхность раздела фаз перемещается с относительно низкой скоростью, проявляется возможность формирования в ней равновесной сегрегации компонентов. Особый интерес представляет исследование образования сегрегаций на подвижных высокоугловых границах зёрен и, в частности, их влияния на скорость ячеистого распада твёрдых растворов [1, 10-18] в системах, стареющих при низких гомологических температурах. В ходе ячеистого распада фронт реакции перемещается в массив пересыщенного твёрдого раствора, образовавшегося после закалки от повышенных гомологических температур данного сплава. Этим перемещением реализуется поперечное диффузионное перераспределение компонентов в объёме превращения, в результате которого формируется эвтектоидноподобная структура, состоящая из чередующихся пластинок обеднённого твёрдого раствора и фазы выделения. Основными кинетическими параметрами ячеистого распада являются скорость перемещения фронта реакции (v) и величина межпластиночного расстояния (l). Последний параметр представляет ширину пути диффузии атомов растворённого элемента и вместе со значением коэффициента диффузии данных атомов мигрирующим фронтом ячеистой реакции D_b , толщиной этого фронта $-\lambda$ и сегрегационным фактором $-s$ связан с величиной v соотношением $v = (4s\lambda D_b)/l^2$.

Влияние легирования третьим элементом на v и $s\lambda D_b$ сплава Cu-4,35 ат.% Ti, состаренного при 873 К, исследовано в [17]. Из таблицы 1, где приведены значения установленных величин в порядке убывания v , видно, что из десяти использованных элементов лишь индий и никель ускоряют рост ячеек.

Таблица 1

Величины v , $s\lambda D_b$ и m_s для сплава Cu-4,35 ат.%Ti с добавками третьего элемента, состаренного при 873 К [17].

Количество третьего элемента, ат.%	$v \cdot 10^8$, м/с	$s\lambda D_b$, м ³ /с	$m_s \cdot 10^9$, Кл/м	$(m_{s3} - m_{sCu}) \cdot 10^9$, Кл/м
0,5 Ni	10,8	6,08	1,303	0,091
0,5 In	9,0	5,06	0,746	-0,466
Cu	-	-	1,212	-
4,35 Ti	7,0	3,94	0,751	-0,461
0,4 Ga	4,7	2,64	1,429	0,217
0,5 Mn	4,5	2,53	1,097	-0,115
0,5 Co	3,7	2,08	1,260	0,048
0,6 Cr	3,4	1,91	1,200	-0,012
0,5 Fe	3,1	1,74	1,267	0,055
0,3 Sn	3,1	1,74	0,928	-0,284
0,3 Zr	1,9	1,07	0,754	-0,458

Относительно ускоряющего либо замедляющего влияния легирования третьим элементом на подвижность фронта ячеистого распада ныне нет окончательного объяснения. Отдельные успехи в этом плане для отдельных металлических сплавов основываются на анализе разницы размеров атомов основного и присадочного элементов, максимальной растворимости примеси в основном металле, температуры её плавления или же её влияния на крутизну концентрационной зависимости параметра кристаллической решётки металл-растворителя не работают для других систем. В [17] выполнен анализ-допущение того, что более общим есть рассмотрение влияния третьего элемента на v исходя из анализа его роли в процессе образования фазы выделения т.е. его адсорбционной активности. Так, ещё в [1] результаты влияния легирования на v как раз интерпретировались с точки зрения наличия сегрегаций на границах зёрен в случае торможения роста ячеек либо их отсутствия в случае ускорения данного процесса. Однако и данный подход к решению проблемы также не даёт однозначного ответа. И тем не менее эффект влияния примеси на величину v должен зависеть от поведения примесных атомов на фронте реакции либо перед ним. В [17] сделана попытка связать горофильность или горофобность примесных атомов (табл. 1) со значениями их статистического обобщённого момента (m_s) и разницей между m_s и статистическим обобщённым моментом металла-основы (m_{sCu}).

В [18] на сплавах свинец-олово показано, что горофобные (поверхностно-инактивные) примеси тормозят ячеистый распад, тогда как горофильные (поверхностно-активные) могут его как ускорять, так и тормозить. К анализу результатов исследований [18] привлечено соотношение, описывающее изменение v вследствие легирования

$$\nu \sim \left(8V_m s \lambda D_b / RTl^2\right) \left[G_c - (2\sigma/l) - (k\gamma/r_c) - G_{br}\right]. \quad (1)$$

Здесь V_m – молярный объём сплава; R – газовая постоянная; T – температура старения; G_c – химическая движущая сила процесса; G_{br} – энергия торможения границы зерна; σ и γ – удельная поверхностная энергия межфазных границ и энергия границ зёрен; k – соотношение распределения примеси в границе и в объёме зерна; r_c – атомный радиус примеси.

Горофобные примеси повышают σ и γ , содействуя тем самым формированию высокой $G_{br} \sim (1-k^2)$. В случае же горофильных примесей их влияние на ν будет определяться конкуренцией двух факторов: понижением σ и γ и повышением D_b и G_{br} .

Из табл.1 видно, что горофобные (относительно меди) примеси, такие как галлий, кобальт и железо тормозят рост ячеек в исследуемом сплаве, тогда как никель (тоже горофобный относительно меди) не понижает, а наоборот, повышает ν . В [17] это объясняется тем, что влияние горофобной примеси на поверхностную энергию σ тесно связан с концентрацией основного легирующего элемента (титана в нашем случае) в сплаве.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ТРЕТЬИМ ЭЛЕМЕНТОМ НА ПАРАМЕТРЫ ЯЧЕИСТОГО РАСПАДА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ

Моделирование предлагается выполнить путём расчета энтальпий смешивания в бинарных твёрдых растворах и энтальпий сегрегации компонентов на границах зёрен для металлических систем на основе меди, в результате которого будет предпринята попытка установить связь этих параметров с изменением скорости ячеистого распада в сплаве Cu-4,35 ат. %Ti вследствие его легирования третьим компонентом.

Если для расчёта энтальпии концентрированных твёрдых растворов предположить, что атомы одного растворённого компонента случайно распределены в кристаллической решётке другого, то для решения такой задачи вполне возможен подход Миэдэми [19]. В данном случае энтальпия образования твёрдого раствора из чистых компонентов будет суммой трёх слагаемых: ΔH^{chem} – химической составляющей энергии взаимодействия, $\Delta H^{elastic}$ – упругой энергии и ΔH^{struct} – структурной энергии, которая в свою очередь отличается от нуля только для твёрдых растворов с переходными металлами. Таким образом

$$\Delta H^{form} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{elastic} + \Delta H^{struct} \quad (2)$$

Обозначим концентрации элементов твёрдого раствора как c_A и c_B , а поверхностные концентрации компонентов на поверхностях их взаимодействия как c_A^S и c_B^S . Поверхности взаимодействия – понятие, предложенное Миэдэми для случая плотного заполнения пространства сферами влияния каждого компонента в бинарном сплаве

$$c_A^S = \frac{c_A V_A^{2/3}}{c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}}, \quad c_B^S = \frac{c_B V_B^{2/3}}{c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}}, \quad (3)$$

где V_A, V_B – молярные объёмы компонентов.

Расчет значений поверхностной энтальпии $\Delta H^{inter}(A \text{ in } B)$ и $\Delta H^{inter}(B \text{ in } A)$ для растворов А в В и В в А проводим из соотношения:

$$\Delta H^{chem}(ss) = c_A c_B [c_B \Delta H^{inter}(A \text{ in } B) + c_A \Delta H^{inter}(B \text{ in } A)] \quad (4)$$

Вторым слагаемым есть величина энтальпии упругого взаимодействия компонентов

$$\Delta H^{elastic}(ss) = c_A c_B [c_B \Delta H^{elastic}(A \text{ in } B) + c_A \Delta H^{elastic}(B \text{ in } A)] \quad (5)$$

Значения $\Delta H^{elastic}(A \text{ in } B)$ и $\Delta H^{elastic}(B \text{ in } A)$ находим через объёмный модуль K_A и модуль сдвига G_B [19]:

$$\Delta H^{elastic}(A \text{ in } B) = \frac{2K_A G_B (W_A - W_B)^2}{4G_B W_A + 3K_A W_B}, \quad \Delta H^{elastic}(B \text{ in } A) = \frac{2K_B G_A (W_B - W_A)^2}{4G_A W_B + 3K_B W_A} \quad (6)$$

Объёмы сфер влияния компонентов W_A и W_B рассчитаны из соотношений:

$$W_A = V_A + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^A}, \quad W_B = V_B + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^B}, \quad (7)$$

где n_{ws}^A и n_{ws}^B – плотности соответствующих элементов; φ_A и φ_B – параметры, характеризующие электротрицательность металлов; α – эмпирическая константа:

$$\alpha = 1.5 \frac{V_A^{2/3}}{\frac{1}{n_{ws}^{A/3}} + \frac{1}{n_{ws}^{B/3}}} \tag{8}$$

Для определения энтальпии зернограничной сегрегации бинарных сплавов используем модель [19], учитывающую расчет химической энтальпии и энтальпии упругого взаимодействия, связанного с различием размеров атомов компонентов. Согласно модели Мак-Лина [6] равновесная концентрация атомов, сегрегированных в границах зёрен, определяется как

$$\frac{x_{gb}}{1 - x_{gb}} = \frac{x_c}{1 - x_c} \exp\left(\frac{\Delta H^{seg}}{kT}\right), \tag{9}$$

где x_{gb} , x_c – мольные доли растворённого элемента в межфазных границах и в объёме зёрен; ΔH^{seg} – энтальпия сегрегации, положительное значение которой свидетельствует о тенденции границ зёрен к сегрегированию примесных атомов.

$$\Delta H^{seg} = -0.71 \cdot \frac{1}{3} \nu \cdot (-\Delta H^{inter}(AinB) - c_0 \gamma_B^S V_B^{2/3} + c_0 \gamma_A^S V_A^{2/3}) + \Delta E_{el}, \tag{10}$$

где $c_0 \gamma_A^S V_A^{2/3}$, $c_0 \gamma_B^S V_B^{2/3}$ – поверхностная энергия чистого металла, $c_0 = 4,5 \cdot 10^8$ – безразмерная полуэмпирическая константа.

Первое слагаемое выражения (10) отражает межатомную химическую составляющую энергии взаимодействия [20], а второе – есть энтальпия упругого взаимодействия атомов в границе зерна, возникающего при деформации:

$$\Delta E_{el} = \frac{24\pi N_{AV} K_A G_B r_A r_B (r_A - r_B)^2}{4G_B r_B + 3K_A r_A}, \tag{11}$$

где N_{AV} – постоянная Авогадро и r_A , r_B – атомные радиусы компонентов А и В.

$$r_A = \frac{3V_A^{1/3}}{4\pi N_{AV}}, \quad r_B = \frac{3V_B^{1/3}}{4\pi N_{AV}} \tag{12}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАССМОТРЕНИЯ ПРЕДЛОЖЕННОЙ МОДЕЛИ

Для расчета энтальпии смешения в теле зерна бинарных твёрдых растворов медь-титан из выражений (2), (4), (5) и энтальпии сегрегации на границах зёрен из выражений (10), (11) с учётом как химического межатомного взаимодействия, так и упругого взаимодействия атомов использованы данные, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Параметры, использованные для расчётов в соответствии с [19]

	$V \cdot 10^{-6}$, м ³ /моль	$r \cdot 10^{-12}$, м	ρ , В	n_{ws} , ед. плотности	$K \cdot 10^{10}$, Па	$G \cdot 10^{10}$, Па
Cu	7,12	145	4,45	3,18	13,1	4,513
Ti	10,58	176	3,8	3,51	10,52	3,934
Ni	6,6	149	5,2	5,36	18,64	7,505
In	15,75	156	3,9	1,6	4,109	0,3728
Ga	11,82	136	4,1	2,25	5,69	3,747
Mn	7,35	161	4,45	4,17	5,967	7,652
Co	6,7	152	5,1	5,36	19,15	7,642
Cr	7,23	166	4,65	5,18	19,03	11,67
Fe	7,09	156	4,93	5,55	16,83	8,152
Sn	16,3	145	4,15	1,9	11,09	1,844
Zr	14	206	3,45	2,8	8,335	3,414

Результаты выполненных расчетов представлены в таблицах 3 и 4.

Расчёт плотности поверхностной энергии γ_{AB}^0 бинарных сплавов (см. табл. 6 и 7) по соотношению

$$\gamma_{AB} = c_A^S \gamma_A + c_B^S \gamma_B - c_A^S c_B^S \frac{\Delta H^{inter}(AinB)}{c_0 V_A^{2/3}} \tag{13}$$

выполнен на основании обобщения модели Миэдэми Бенедиктусом [21] и с учётом значений поверхностной

концентрации элементов c_A^S , c_B^S , энтальпии взаимодействия компонентов $\Delta H^{inter}(Ain B)$, а также поверхностных энергий чистых компонентов бинарного сплава γ_A , γ_B [19], приведенных в таблице 5.

Плотности поверхностной энергии в границах зёрен сплавов γ_{AB}^0 на основе Cu приведены в таблице 6, а на основе Ti – в таблице 7.

Таблица 3

Рассчитанные величины энтальпий в бинарных сплавах на основе Cu.

	ΔH^{chem} , Дж/моль	$\Delta H^{elastic}$, Дж/моль	ΔH^{form} , Дж/моль	ΔH_m^{chem} , Дж/моль	ΔE_{el} , Дж/моль	ΔH_m^{seg} , Дж/моль
Cu-Ni	-2226,3	787,2	-1439,3	-8280,2	1116,4	-7163,8
Cu-In	-109,0	9591,1	9482,1	12719,7	18149,9	30869,6
Cu-Ti	-9010,3	7628,6	-1381,6	-22659,1	26218,4	3559,3
Cu-Ga	-731,4	8714,3	7982,9	4641,2	52386,9	57028,1
Cu-Mn	3750,0	91,5	3841,5	5533,8	209,8	5743,6
Cu-Co	6377,5	503,8	6881,4	-9215,3	730,7	-8484,5
Cu-Cr	12498,7	0,0	12498,7	-3791,9	60,0	-3731,9
Cu-Fe	12875,5	84,9	12960,4	-6401,3	3,8	4397,6
Cu-Sb	-319,7	26699,6	26379,9	12043,4	84149,2	96192,6
Cu-Zr	-22613,4	21237,7	-1375,7	-38913,4	81356,2	42442,8

Таблица 4

Рассчитанные величины энтальпий в бинарных сплавах на основе Ti.

	ΔH^{chem} , Дж/моль	$\Delta H^{elastic}$, Дж/моль	ΔH^{form} , Дж/моль	ΔH_m^{chem} , Дж/моль	ΔE_{el} , Дж/моль	ΔH_m^{seg} , Дж/моль
Ti-Ni	-34454,0	11406,0	-23047,9	-6921,1	47573,6	40652,4
Ti-In	357,2	3568,4	3925,6	30904,8	5156,8	36061,6
Ti-Ga	-684,9	723,0	38,1	22635,6	2341,6	24977,2
Ti-Mn	-8159,4	5871,1	-2288,3	18134,6	30255,6	48390,2
Ti-Co	-28190,5	10908,6	-17281,9	-6554,5	45379,8	38825,3
Ti-Cr	-7405,3	8526,8	1121,5	4903,9	40251,9	45155,7
Ti-Fe	-16801,0	9043,2	-7757,8	-2083,9	37105,4	35021,5
Ti-Sn	-253,3	9621,1	9367,7	30002,0	25564,1	55566,0
Ti-Zr	-250,0	3633,3	3383,3	-8089,3	15447,7	7358,4

Таблица 5

Поверхностные энергии чистых компонентов γ в твёрдом растворе

	Ti	Cu	Ni	In	Ga	Mn	Co	Cr	Fe	Sn	Zr
γ , Дж/м ²	2,1	1,875	2,45	0,675	1,1	1,6	2,55	2,3	2,475	0,675	2

Таблица 6

Плотности поверхностной энергии γ_{AB}^0 в границах зёрен сплавов на основе Cu

	0,5 Ni	0,5 In	4,35 Ti	0,4 Ga	0,5 Mn	0,5 Co	0,4 Cr	0,5 Fe	0,3 Sn	0,3 Zr
γ_{AB}^0	1,8276	1,8154	1,8501	1,8211	1,8234	1,8277	1,8261	1,8267	1,8191	1,8278

Таблица 7

Плотности поверхностной энергии γ_{AB}^0 в границах зёрен сплавов на основе Ti.

	0,5 Ni	0,5 In	0,4 Ga	0,5 Mn	0,5 Co	0,4 Cr	0,5 Fe	0,3 Sn	0,3 Zr
γ_{AB}^0	2,1839	1,9157	2,0125	2,072	2,1816	2,1333	2,1581	1,9817	2,0926

Из анализа данных таблицы 1 видно, что горофобность примесей относительно меди проявляется неоднозначно. Так галлий, кобальт и железо тормозят рост ячеек в сплаве Cu-4,35 ат. %Ti, никель же, наоборот, повышает скорость их роста.

Рассмотрим лишь случаи добавления никеля и кобальта в упомянутый сплав в связи с тем, что

расчитанные энтальпии сегрегации (таблицы 2 и 3) $\Delta H_{TiNi}^{seg} = 40,6$ кДж/моль и $\Delta H_{TiCo}^{seg} = 38,8$ кДж/моль имеют для них приблизительно одинаковые значения так же как и энтальпии сегрегации на границах зёрен $\Delta H_{CuNi}^{seg} = -7,2$ кДж/моль и $\Delta H_{CuCo}^{seg} = -8,5$ кДж/моль. Вследствие приблизительного равенства радиусов атомов никеля и кобальта такими же близкими за счёт упругого взаимодействия как в объёме зёрен ($\Delta H^{elastic}$), так и на их границах (ΔE_{el}) оказываются значения энтальпии сегрегации.

Из таблицы 4 видно, что и поверхностные энергии чистых никеля и кобальта близки, а так же попарно подобная близость этих величин наблюдается для сплавов Cu-0,5Ni и Cu-0,5Co, Ti-0,5Ni и Ti-0,5Ni. Данный пример наглядно свидетельствует о том, что небольшая добавка никеля в пересыщенный твёрдый раствор Cu-4,35 ат.%Ti почти вдвое ускоряет его ячеистый распад, а столь же небольшая добавка кобальта, наоборот, почти вдвое замедляет данный процесс. Это обусловлено различием величин энтальпий смешивания твёрдого раствора ΔH^{chem} , зависящих от межатомного взаимодействия в объёмах зёрен. Отмеченные различия есть причиной изменения G_{br} – энергии торможения границ зёрен примесями, чем обуславливается необходимость решения задачи диффузионного перераспределения компонентов как перед мигрирующим фронтом ячеистого распада, так и поперёк него [22].

ВЫВОДЫ

Для описания экспериментально установленного влияния добавок третьего компонента на скорость миграции фронта ячеистого распада пересыщенных твёрдых растворов впервые использован термодинамический подход Миэдэми и его обобщение для расчёта энтальпии сегрегации примесных атомов на границах зёрен как с учётом значений энергии межатомного взаимодействия, так и величин энергии упругого взаимодействия, связанных с различиями в размерах атомов.

Установлено, что в случае добавки в бинарный сплав атомов третьего элемента с близкими по величине атомными радиусами ускорение или торможение фронта ячеистой реакции скорее всего определяет различие коэффициентов диффузии данных атомов перед фронтом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Larikov L.N., Shmatko O.A. Jacheistyj raspada peresyshhennyh tverdyh rastvorov. – K.: Naukova dumka, 1976. – 259 s.
- Zieba P. Local Characterization of Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions. Cracow : Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science, 2001. – 368 p.
- Kirchheim R. Grain coarsening inhibited by solute segregation // Acta mater. – 2002. – Vol. 50. – P. 413-419.
- Darling K.A., van Leeuwen B. K., Koch C. C., Scattergood R. O. Thermal stability of nanocrystalline Fe-Zr alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2010. – Vol. 527. – P. 3572-3580.
- Lejček P. Grain Boundary Segregation in Metals. – Heidelberg, Germany: Springer, 2010. – 252 p.
- McLean D. Grain Boundaries in Metals. – London: Oxford Univ., 1957. – 346 p.
- Wynblatt P., Chatain D. Anisotropy of Segregation at Grain Boundaries and Surfaces // Metall. and Mat. Trans. A. – 2007. - Vol. 38. – No. 2. – P. 438 – 439.
- Wynblatt P., Ku R.C. Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation // Surface Science. – 1977. – Vol. 65. – P. 511-523.
- Guttman M. Grain boundary segregation, two dimensional compound formation, and precipitation // Met. Trans. A. – 1977. - Vol. 8. – No. 9. – P. 1383 - 1401.
- Cahn J.W. The impurity-drag effect in grain boundary motion // Acta Met. – 1962. - Vol.10. – No.9. – P. 789 – 798.
- Hillert M., Sundman B. A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys // Acta Met. – 1976. – Vol. 24. – No.8. – P. 731 – 743.
- Rabkin E., Gust W., Estrin Y. On dynamic segregation in the discontinuous precipitation reaction // Scripta Mater. – 1997. - Vol. 37. – No.1. – P. 119. – 124.
- Kaur I., Gust V. Diffuzija po granicam zeren i faz. – M., 1991. – 448 s.
- Cahn J.W. The kinetics of cellular segregation reactions // Acta Met. – 1959. – Vol.7. – No. 1. – P. 18 – 28.
- Ljashenko Ju.A. Model' jacheistogo raspada splavov na osnove balansa i maksimuma proizvodstva jentropii // Pis'ma v ZhTF. – 2004. – T. 30. – No. 3. – S. 54 – 61.
- Aaronson H.I., Liu Y.C. On the Turnbull and the Cahn theories on the cellular precipitation // Scr. Met. – 1968. - Vol.2. – No. 1. – P. 1 – 8.
- Gacenko T.S., Ljashenko Ju.A., Shmatko O.A. Vplyv tret'ogo elementu na shvydkist' komirkovogo rozpadu v splavi Cu-4,35 at.%Ti // Visnyk Cherkas'kogo nacional'nogo universytetu. – 2013. – Vyp. 269. – S. 31-37.
- Afanas'ev N.I., Elsukova T.F. Vlijanie primesej na skorost' preryvistogo raspada splavov svinec-olovo // FMM. – 1984. – T. 57. – No. 1. – S. 96 – 101.
- Bakker H. Enthalpies in Alloys – Miedema's Semi-Empirical Model. – Switzerland: Trans. Tech. Publications Ltd., 1998. – 78 p.
- Murdoch A. Design of a Stable Nanocrystalline Alloy. – Massachusetts Institute of Technology, 2013. – 216 p.
- Benedictus R., Bottger A., Mittemeijer E.J. Thermodynamic model for solid-state amorphization in binary systems at interfaces and grain boundaries. – Rotterdamseweg: Lab. of Mat. Sci., Delft University of Technology, 1996. – P. 17.
- Ljashenko Ju.A., Gladka L.I., Shmatko I.O. Model'juvannja vplyvu segregaciji na ruh mezhi zerna na prykladi komirkovogo rozpadu // Metallofizika i novejshe tehnologii. – 2012. – T. 12. – S. 1693-1713.