

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 64.60.A-, 64.60.My, 64.75.Nx, 65.40.gd, 65.40.gr, 66.30.Fq

### Описание кинетики ячеистого распада пересыщенных твёрдых растворов для сплава Pb–Sn

М. А. Иванов, А. Ю. Наумук, О. А. Шматко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

На основе подхода, который был развит авторами ранее для описания кинетики ячеистого распада пересыщенных твёрдых растворов, в данной работе выполнено сопоставление теоретических и экспериментальных данных по температурной зависимости различных характеристик такого процесса. При этом в качестве объекта сравнения выбирается, главным образом, стареющий сплав Pb–27,07 ат.% Sn. Для определения движущей силы распада используется простейшая модель парного взаимодействия ближайших соседей. Показано, что температурные зависимости скорости фронта распада и скорости выделения тепла описываются, в соответствии с экспериментальными данными, кривыми с максимумами, положения которых определяются конкуренцией движущей силы распада и коэффициента граничной диффузии олова на фронте распада. Найдено значение энергии активации для такой диффузии, которое оказывается порядка 0,27 эВ и находится в согласии с данными, полученными другими методами. Теоретически описан наблюдаемый в эксперименте сдвиг максимума теплового эффекта относительно максимума скорости движения фронта распада в сторону более низких температур. Показано также, что измеренные в эксперименте величины межпластиночных расстояний соответствуют процессам вторичного распада.

На основі підходу, який було розвинуто авторами раніше для опису кінетики коміркового розпаду пересичених твердих розчинів, в даній роботі виконано порівняння теоретичних та експериментальних даних щодо температурної залежності різноманітних характеристик такого процесу. Як об'єкт для порівняння вибирається, головним чином, старіючий сплав Pb–27,07 ат.% Sn. Для визначення рушійної сили розпаду використовується проста модель парної взаємодії найближчих сусідів. Показано, що температурні залежності швидкості фронту розпаду та швидкості виділення тепла описуються, у згоді з експериментальними даними, кривими з максимумами, положення яких визначаються конкуренцією рушійної сили розпаду та коефіцієнта межевої дифузії олова на фронті розпаду.

Знайдено величину енергії активації для такої дифузії, яка виявляється порядку 0,27 еВ і знаходиться в згоді з даними, одержаними іншими методами. Теоретично описано спостережуваний в експерименті зсув максимуму теплового ефекту відносно максимуму швидкості руху фронту розпаду в бік більш низьких температур. Показано також, що одержані в експерименті величини міжплатівкових віддалей відповідають процесам вторинного розпаду.

Based on the approach, which was previously developed by the authors to describe the kinetics of cellular decomposition of solid solutions, in this paper, a comparison of theoretical and experimental data on the temperature dependences of various characteristics of such a process is carried. Experimental data on the ageing of Pb–27.07 at.% Sn alloy is selected as an object of comparison. To determine the driving force of the process, a simple model of pair interatomic interactions of the nearest neighbours is used. As shown, the temperature dependences of front velocity and the heat-release rate are described, in accordance with the experimental data, by curves with maxima, whose positions are determined by competition between the driving force and the decomposition front boundary diffusion coefficient for tin. The activation energy for such diffusion is found to be of order of 0.27 eV and is in agreement with values obtained by other methods. The shift of the maximum of thermal effect with respect to the maximum of front velocity towards lower temperatures, which is observed experimentally, is described theoretically. As also shown, the values of interlamellar spacings measured in the experiment correspond to the secondary cellular decomposition processes.

**Ключевые слова:** тепловой эффект ячеистого распада, граничная диффузия, скорость изменения свободной энергии, скорость движения фронта ячеистой реакции, ламельная структура, пересыщенные твёрдые растворы.

*(Получено 20 июня 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы возникновения пространственных периодических структур, включая эвтектическую кристаллизацию, эвтектоидный и ячеистый распады пересыщенных твердых растворов и др., в настоящее время являются достаточно популярной областью как теоретических, так и экспериментальных исследований. Экспериментальные исследования процессов эвтектоидного и ячеистого распадов ведутся уже достаточно давно [1–10]. Теоретическому изучению кинетики процессов возникновения различных пространственных структур посвящены работы многих известных авторов [11–15 и др.].

В нашей предыдущей работе [16] был предложен новый подход к описанию процесса ячеистого распада пересыщенных твердых растворов. Он состоит, с одной стороны, в нахождении и сравнении вы-

ражений для скорости изменения свободной энергии при распаде, рассчитанных двумя различными способами, а с другой стороны — на использовании определенных экстремальных принципов, зависящих от условий эксперимента. В качестве таких принципов использовались принцип максимальной скорости движения фронта распада при заданном переохлаждении (см., например, [17]) и принцип минимального переохлаждения при заданной скорости движения фронта распада. Полагая, что разделительная диффузия компонентов осуществляется здесь путем граничной диффузии на фронте распада, были найдены выражения, которые описывают скорость распада, межпластиночное расстояние, а также концентрацию примесей в обедненной фазе.

Довольно подробно эффект ячеистого распада пересыщенного твердого раствора Pb–27,07 ат.% Sn был экспериментально изучен в работе [18]. Здесь исследуемый образец твердого раствора был отожжен при 470 К и закален в жидком азоте, а измерения выполнялись в области температур от 110 К до 370 К при нагревании образца со скоростью 0,017 К/с. Были найдены температурные зависимости таких характеристик ячеистого распада как скорость движения фронта распада, межпластиночное расстояние, концентрация олова в обедненной фазе, а также мощность выделения тепла. В этой связи можно также отметить работу [19], где был исследован тепловой эффект растворения ламелей [20] в сплаве Pb–17,4 ат.% Sn.

Целью настоящей работы является выполнение подробного сопоставления теоретических результатов работы [16] с экспериментальными данными, полученными главным образом в [18] для стареющего сплава Pb–27,07 ат.% Sn.

Будет выполнен анализ температурной зависимости скорости движения фронта распада, параметров возникающей структуры, а также величины и скорости выделения тепловой энергии. Для нахождения движущей силы процесса, т.е. величины изменения свободной энергии при распаде, используется простейшая модель парного взаимодействия для ближайших соседей. Будет показано, что температурные зависимости скорости движения фронта распада и скорости выделения тепла описываются, в соответствии с экспериментальными данными, кривыми с максимумами, положения которых определяются конкуренцией температурной зависимости движущей силы распада и коэффициента граничной диффузии олова. Используя данные по температурной зависимости скорости движения фронта распада, была найдена величина энергии активации для граничной диффузии олова в рассматриваемом твердом растворе, значение которой (порядка 0,27 эВ) хорошо согласуется с результатами других исследований [20, 21]. С использованием результатов [16] теоретически описан наблюдаемый в эксперименте сдвиг максимума теплового эффекта относительно максимума скорости движения фронта распада в сторону более низких темпера-

тур. Показано также, что измеренные в эксперименте величины межпластиночных расстояний соответствуют скорее не процессам первичного, а вторичного распада.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСПАДАЮЩЕГОСЯ СПЛАВА

В данном разделе будет предложена простейшая модель, с помощью которой может быть выполнено термодинамическое описание ячеистого распада стареющего сплава  $Pb_{1-c}Sn_c$ . Фазовая диаграмма такой системы представлена на рис. 1, где точка (×) определяет параметры, при которых в [18] выполнялся отжиг сплава (начальная концентрация олова:  $c = c_0 = 27,07$  ат.%, температура отжига  $T_{\text{ann}} = 470$  К). Исходная  $\alpha$ -фаза на основе свинца имеет ГЦК-решетку, а конечными фазами являются обедненная  $\alpha$ -фаза с концентрацией олова  $c_1 = c_1(T)$ , зависящей от температуры распада ( $c_1(T) < c_0$ ), и фаза выделения  $\beta$  с ОЦК-решеткой, представляющей собой практически чистое олово с узкой областью гомогенности (соответствующая концентрация  $c_2$  мало отличается от 1). Указанный распад в принципе (с той или иной скоростью) должен происходить во всей области температур ниже температуры  $T_0$ , также показанной на рис. 1.

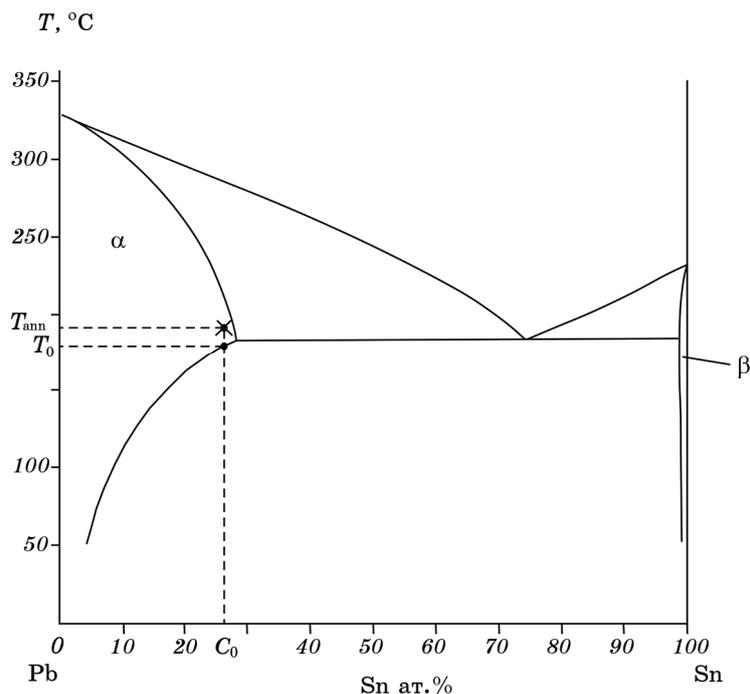
Определим теперь движущую силу  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1, T)$  такого распада, а именно, разность свободных энергий фаз до и после распада (все величины в этом разделе считаются приходящимися на один моль вещества). Поскольку здесь рассматривается область температур выше температуры Дебая  $T_D$  ( $T_D = 88$  К для Pb и  $T_D = 170$  К для Sn), то для теплоемкости всех веществ действует закон Дюлонга–Пти, так что вкладом в  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1, T)$  за счет изменения теплоемкости при распаде можно пренебречь. Поэтому для олова оставшуюся часть свободной энергии можно полагать константой, независимой от температуры и концентрации:  $\Phi_{\beta}(c_2, T) = \Phi_{\beta}(1, T) \approx \text{const} = \Phi_{\beta}$ . Тогда величину  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c, T)$  можно записать в виде:

$$\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c, T) = \Phi_{\alpha}(c_0, T) - \Phi_{\beta} - (\Phi_{\alpha}(c, T) - \Phi_{\beta})(1 - c_0)/(1 - c) > 0, \quad (1)$$

где  $\Phi_{\alpha}(c, T)$  — свободная энергия  $\alpha$ -фазы. Полагая, что фаза  $\alpha$  представляет собой регулярный твердый раствор, для описания зависимости  $\Phi_{\alpha}(c, T)$  от концентрации и температуры будем использовать простейшую модель состояний, в которой учитывается только конфигурационная свободная энергия раствора, состоящая из энергии связи атомов раствора  $U_B(c)$  и энтропии смешения  $S_M(T)$ :

$$\Phi_{\alpha}(c, T) = U_B(c) - TS_M(c). \quad (2)$$

Для нахождения  $U_B(c)$  будем использовать простейшую модель



**Рис. 1.** Равновесная фазовая диаграмма системы Pb–Sn.  $\alpha$ -фаза соответствует начальному и обедненному после распада раствору на основе Pb,  $\beta$  — фаза выделения на основе Sn.  $\times$  — точка, в которой производился гомогенизирующий отжиг сплава в [18],  $T_0$  — температура начала распада.

парных взаимодействий ближайших соседей:

$$\begin{aligned}
 U_B(c) &= U_0 + cU_\Delta + 2c(1-c)U_M, \\
 U_0 &= U_{\text{Pb-Pb}}, \quad U_\Delta = U_{\text{Sn-Sn}} - U_{\text{Pb-Pb}}, \\
 U_M &= U_{\text{Pb-Sn}} - U_{\text{Pb-Pb}} - (U_{\text{Sn-Sn}} - U_{\text{Pb-Pb}})/2,
 \end{aligned} \tag{3}$$

где  $U_{\text{Pb-Pb}}$ ,  $U_{\text{Sn-Sn}}$ ,  $U_{\text{Pb-Sn}}$  — энергии связи, обусловленные указанными парами атомов,  $U_M$  — энергия смешения. Выражение для энтропии смешения  $S_M(T)$  также будем рассматривать в простейшем виде:

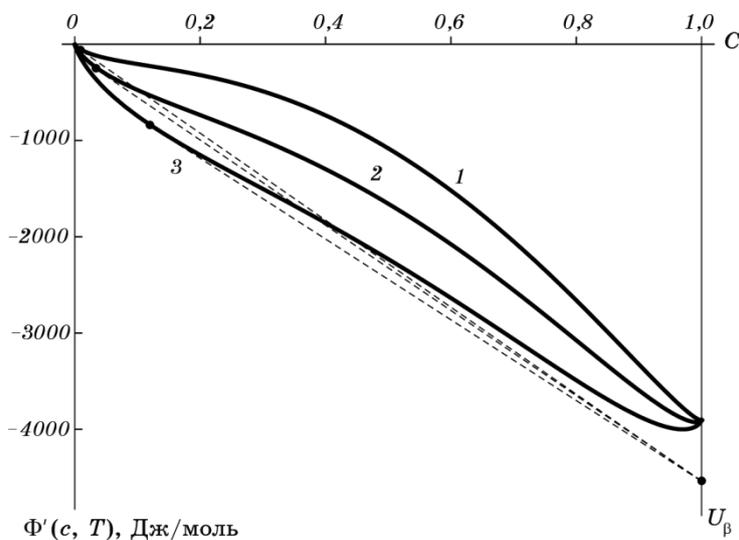
$$S_M(c) = -R\{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\}. \tag{4}$$

Таким образом, ниже для анализа процесса распада будет необходимо определять значения только двух энергетических параметров для  $\alpha$ -фазы:  $U_\Delta$  и  $U_M$ , и одного  $U_\beta$  ( $U_\beta = \Phi_\beta - U_0$ ) для фазы  $\beta$ .

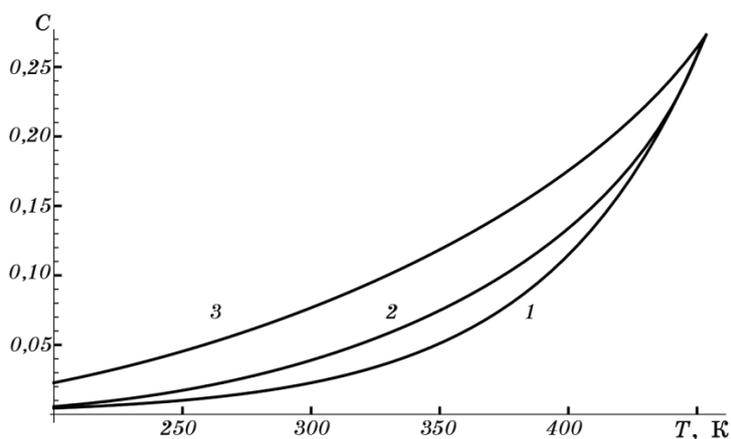
Для рассматриваемой здесь системы значения концентрации олова  $c_{\text{eq}}(T)$  в  $\alpha$ -фазе в условиях равновесия с фазой  $\beta$  при каждой температуре будут определяться координатой касательной, прове-

денной из точки  $\Phi_\beta$ , отвечающей свободной энергии фазы  $\beta$ , к кривой  $\Phi_\alpha(c, T)$  при этой температуре. Легко показать, что такое значение  $c_{\text{eq}}(T)$  отвечает максимуму по  $c$  величины  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c, T)$ , определенной в (1), при фиксированных  $c_0$  и  $T$ . Энергетические параметры  $U_\Delta$ ,  $U_M$  и  $U_\beta$  распадающейся системы будем подбирать таким образом, чтобы обеспечить наилучшее согласие температурной зависимости  $c_{\text{eq}}(T)$  системы с соответствующей зависимостью на фазовой диаграмме (рис. 1). Поскольку сравнение теории с экспериментом будет выполняться для сплава с концентрацией олова  $c_0 = 27,07$  ат.%, то наиболее важным было подобрать такие значения параметров, чтобы для этой концентрации равновесная температура совпадала бы с ее экспериментальным значением  $T_0 = 452$  К и, таким образом, отвечала бы началу процесса распада. В результате были выбраны следующие значения параметров:  $U_\Delta = -3900$  Дж/моль,  $U_M = 4050$  Дж/моль,  $U_\beta = -4050$  Дж/моль. Зависимость свободной энергии  $\Phi'_\alpha(c, T) = \Phi_\alpha(c, T) - U_0$  фазы  $\alpha$  от концентрации при разных значениях температуры показана на рис. 2 вместе с определением соответствующих равновесных концентраций.

Найденная таким образом зависимость теоретической равновесной концентрации  $c_{\text{eq}}(T)$  олова в фазе  $\alpha$  при выбранных значениях параметров показана кривой 2 на рис. 3 вместе с экспериментальной равновесной концентрацией  $c_{\text{eq}}^{\text{ex}}(T)$  (кривая 1), отвечающей фазовой диаграмме (рис. 1). Как видно из рис. 3,  $c_{\text{eq}}(T)$  несколько отличается от соответствующих значений на фазовой диаграмме



**Рис. 2.** Зависимость свободной энергии  $\Phi'_\alpha(c, T)$  фазы  $\alpha$  от концентрации олова при 200 (1), 300 (2), 400 К (3). Пунктирные линии — касательные, определяющие равновесные концентрации.



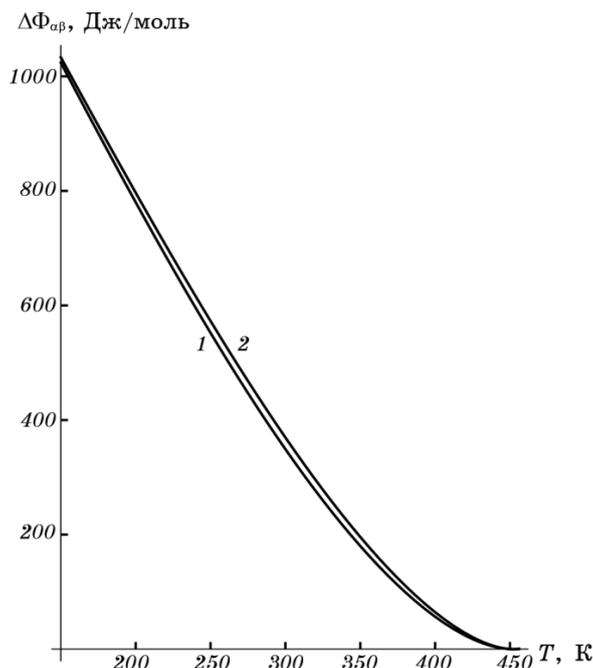
**Рис. 3.** Зависимость различных концентраций Sn в фазе  $\alpha$  от температуры. Кривая 1 — экспериментальные равновесные значения  $c_{\text{eq}}^{\text{ex}}(T)$ , 2 — рассчитанные значения  $c_{\text{eq}}(T)$ , 3 — значения  $c_1(T)$ , соответствующие максимальной скорости движения фронта распада.

( $c_{\text{eq}}(T) > c_{\text{eq}}^{\text{ex}}(T)$ ), но для сравнения с экспериментом такой точности будет вполне достаточно. Для более точного рассмотрения в выражении для энергии связи (3) нужно было бы учитывать взаимодействие не только ближайших соседей, но и взаимодействие с атомами второй и последующих координационных сфер.

Для описания процесса ячеистого распада необходимо найти зависимость от температуры движущей силы распада, т.е. величины  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_{\text{eq}}(T), T)$ , определенной в (1). При этом сначала будем для простоты считать, что концентрация олова в обедненной фазе  $\alpha$  отвечает своему равновесному с фазой  $\beta$  значению  $c_{\text{eq}}(T)$ . Соответствующая зависимость от температуры величины  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_{\text{eq}}(T), T)$  для процесса первичного распада сплава Pb–27,07 ат. % Sn при таком выборе конечной концентрации показана на рис. 4. При этом следует отметить, что в актуальном диапазоне температур значения величины  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_{\text{eq}}(T), T)$  существенно отличаются (приблизительно в 3 раза меньше) от соответствующих значений, определенных в [18].

### 3. СКОРОСТЬ ФРОНТА РАСПАДА И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ АТОМОВ ОЛОВА

В [16] было показано, что скорость движения фронта ячеистого распада  $v$  соответствует ее возможному максимальному значению при заданной температуре переохлаждения  $T$  ( $T < T_0$ ) и может быть записана в виде:



**Рис. 4.** Зависимость от температуры величины движущей силы  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c, T)$  для процесса первичного ячеистого распада пересыщенного твердого раствора PbSn при  $c_0 = 27,07$  ат.%. Кривая 1 отвечает случаю, когда концентрация олова в обедненной  $\alpha$ -фазе отвечает равновесному значению  $c_{\text{eq}}(T)$ , кривая 2 — концентрации  $c_1(T)$ .

$$v = K(c_0, c_1(T), T) \mathfrak{S}_l(c_0, c_1(T), T) D_s(T),$$

$$K(c_0, c_1, T) = \frac{4}{27} \frac{\delta(1 - c_0)}{\sigma_{\alpha\beta}^2(c_1(T)) \partial \mu_{\text{Sn}}(T, c_0) / \partial c}, \quad D_s(T) = D_{0s} \exp\left(-\frac{U_D}{RT}\right), \quad (5)$$

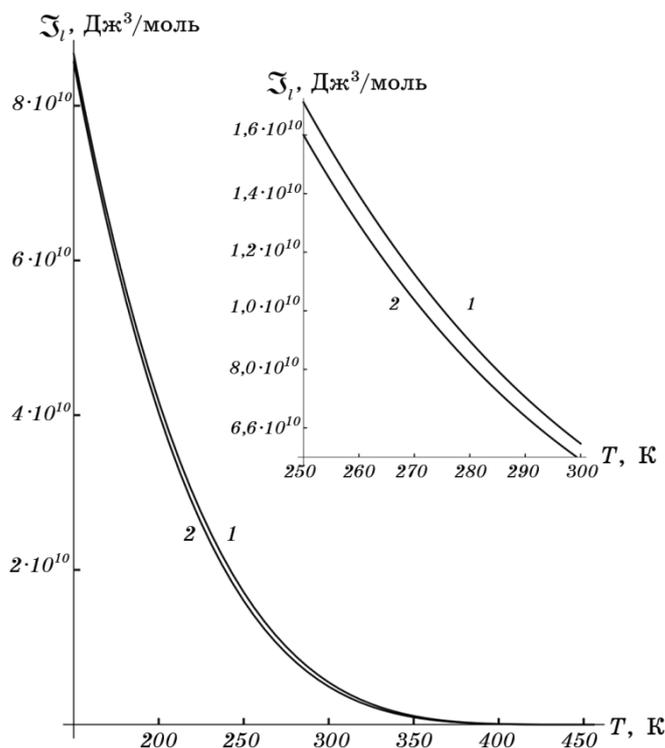
$$\mathfrak{S}_l(c_0, c, T) = \frac{\Delta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^3(c_0, c, T)}{P_l(c_0, c)}, \quad P_l(c_0, c) = \frac{(c_0 - c)^2(1 - c_0)^2}{3(1 - c)^2}.$$

Здесь  $c_1(T)$  — концентрация олова в обедненной  $\alpha$ -фазе,  $\delta$  — толщина слоя, в котором происходит приграничная диффузия на движущемся фронте ячеистого распада,  $\sigma_{\alpha\beta}(c_1(T))$  — величина поверхностной энергии между  $\beta$ -фазой и обедненной  $\alpha$ -фазой,  $\Delta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T) = \Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)/V_\alpha$  — движущая сила распада на единицу объема фазы  $\alpha$ ,  $\mu_{\text{Sn}}(T, c_0)$  — химический потенциал олова на единицу объема в исходном растворе ( $\mu_{\text{Sn}}(T, c_0) \approx RT/(c_0 V_{\text{Sn}})$ ),  $V_\alpha = (1 - c_0)V_{\text{Pb}} + c_0 V_{\text{Sn}}$  — молярный объем фазы  $\alpha$ ,  $V_{\text{Pb}}$ ,  $V_{\text{Sn}}$  — молярные объемы свинца и олова соответственно,  $D_s(T)$  — коэффициент граничной диффузии олова на фронте распада от температуры,  $U_D$  — энергия активации

такой диффузии. Условие максимальности значения скорости распада определяет, с одной стороны, направления взаимной ориентации образующихся в результате распада фаз, а именно такой, чтобы величина поверхностной энергии  $\sigma_{\alpha\beta}$  между этими фазами принимала возможно меньшее значение. А с другой — концентрация  $c_1(T)$  олова в фазе  $\alpha$  после распада при температуре  $T$  определяется по положению максимума по  $c$  для величины  $\mathfrak{S}_l(c_0, c, T)$  (при условии, что зависимостью поверхностной энергии  $\sigma_{\alpha\beta}$  от концентрации можно пренебречь).

Найденная таким образом зависимость  $c_1(T)$  описывается кривой 3 на рис. 2. Видно, что эта зависимость достаточно существенно отличается как от вычисленного ( $c_{\text{eq}}(T)$ ), так и от экспериментального ( $c_{\text{eq}}^{\text{ex}}(T)$ ) равновесных значений концентрации олова при заданной температуре:  $c_1(T) > c_{\text{eq}}(T) > c_{\text{eq}}^{\text{ex}}(T)$ . Подставляя найденную зависимость  $c_1(T)$  в (1), найдем искомое изменение свободной энергии  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$  в процессе первичного распада при изменении температуры. Такая зависимость показана кривой 2 на рис. 4. Следует отметить, что, как видно из рис. 4, для рассматриваемой модели значения  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$  и  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_{\text{eq}}(T), T)$  (а также и  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_{\text{eq}}^{\text{ex}}(T), T)$ ) оказываются очень близкими между собой. Аналогично оказываются близкими между собой величины  $\mathfrak{S}_l(c_0, c_1(T), T)$  и  $\mathfrak{S}_l(c_0, c_{\text{eq}}(T), T)$  как это показано на рис. 5, что может указывать на то, что концентрация олова в обедненной  $\alpha$ -фазе может оказаться не очень стабильным параметром.

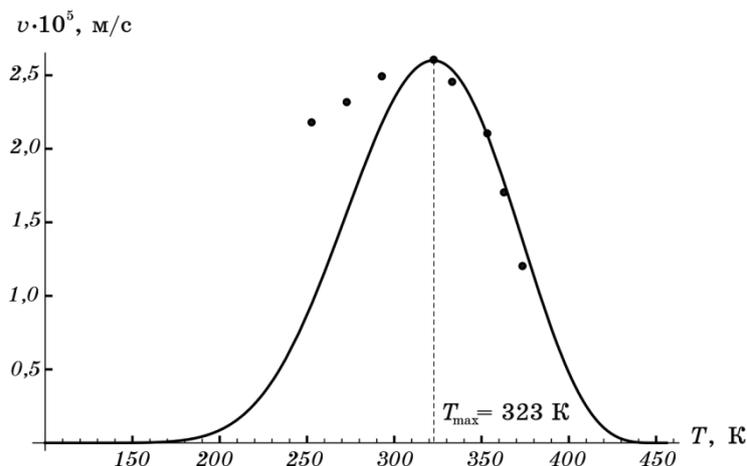
Как видно из (5), температурная зависимость скорости движения фронта распада определяется двумя основными факторами: с одной стороны — величиной  $\mathfrak{S}_l(c_0, c_1(T), T)$ , пропорциональной кубу движущей силы распада  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$ , а с другой — коэффициентом  $D_s(T)$  граничной диффузии атомов олова на фронте распада. Величина  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$  становится положительной и отличной от нуля при  $T < T_0$  и растет с понижением температуры (в актуальной области температур, не очень близких к  $T_0$ , значение  $\mathfrak{S}_l(c_0, c_1(T), T) \propto (T_0 - T)^4$ ). Напротив, коэффициент диффузии экспоненциально падает с понижением температуры, что определяется энергией активации  $U_D$  для такой диффузии. Действие двух таких конкурирующих факторов и обуславливает наличие максимума как на экспериментальных, так и теоретических зависимостях скорости движения фронта распада от температуры распада. Поскольку выполненный выше анализ позволил определить характерные энергетические параметры системы и, отсюда, температурную зависимость функции  $\mathfrak{S}_l(c_0, c_1(T), T)$ , то появляется возможность, исходя из экспериментальных данных по температурной зависимости скорости фронта распада, полученных в [18], в частности, по положению максимума температурной зависимости этой скорости, определить энергию активации граничной диффузии атомов пересыщенного



**Рис. 5.** Зависимости величин  $\mathfrak{S}_l(c_0, c_1(T), T)$  (кривая 1) и  $\mathfrak{S}_l(c_0, c_{\text{eq}}(T), T)$  (кривая 2) от температуры. На врезке эти же величины для некоторой области температур представлены в большем масштабе.

компонента в процессе ячеистого распада. Такой подход является одним из возможных методов определения энергии активации граничной диффузии на фронте распада в твердых растворах.

Соответствующие экспериментальные данные из [18] показаны точками на рис. 6. Теоретическая кривая (сплошная линия) получена для энергии активации  $U_D = 26,5$  кДж/моль (что соответствует температуре  $\cong 3200$  К или  $\cong 0,27$  эВ). При этом, поскольку предэкспоненциальный фактор  $D_{0S}$  для коэффициента диффузии в (5) неизвестен, то скорость  $v$  в (5) нормировалась таким образом, чтобы теоретические и экспериментальные значения совпадали в точке максимума. Полученное здесь значение энергии активации качественно согласуется с достаточно широким кругом экспериментальных данных по определению энергии активации граничной диффузии олова на фронте распада в твердых растворах PbSn с различной концентрацией олова [20, 21]. Этот факт служит также подтверждением того, что в рассматриваемом случае процесс ячеистого распада контролируется такой граничной диффузией атомов олова.



**Рис. 6.** Характер экспериментальной (точки) и теоретической (сплошная линия) температурных зависимостей скорости движения фронта ячеистого распада. Экспериментальные данные взяты из работы [18]. Теоретическая кривая рассчитана с помощью выражения (5) при энергии активации граничной диффузии на фронте распада  $U_D = 26,5$  кДж/моль.

Тем не менее, нужно отметить некоторое расхождение теоретических результатов с экспериментальными данными, а именно, экспериментальные значения скорости при температурах ниже пика спадают более медленно, чем предсказывает теория. Поэтому этот вопрос требует дальнейшего анализа.

#### 4. ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ РАСПАДА

Известно [22], что количество тепла  $\delta Q_{1 \rightarrow 2}$ , которое выделяется системой в ходе фазового перехода первого рода при постоянном давлении из состояния 1 в 2, определяется общим изменением энтальпии  $\delta W_{1 \rightarrow 2}$  такой системы и связано с соответствующим изменением свободной энергии  $\Delta \Phi_{1 \rightarrow 2}$  следующим соотношением:

$$\delta Q_{1 \rightarrow 2} = \delta W_{1 \rightarrow 2} = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \Phi_{1 \rightarrow 2}}{T} \right) = \Delta \Phi_{1 \rightarrow 2} - T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta \Phi_{1 \rightarrow 2}). \quad (6)$$

Для рассматриваемого в настоящей работе процесса ячеистого распада состоянию 1 отвечает исходный твердый раствор на основе свинца ( $\alpha$ -фаза), а состоянию 2 — возникающая в результате распада структура, состоящая из обедненной исходной фазы и  $\beta$ -фазы выделения на основе олова, причем в  $\Delta \Phi_{1 \rightarrow 2}$  учитываются вклады как за счет объемной, так и поверхностной межфазной энергии образовавшихся фаз. Нетрудно показать, что при некоторой темпера-

туре общая скорость  $\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T)$  выделения тепла системой в процессе распада (поток тепла) может быть представлена в виде:

$$I_Q(T) = \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T) = \nu S \left( \Delta\tilde{\Phi}_{1 \rightarrow 2}(T) - T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta\tilde{\Phi}_{1 \rightarrow 2}(T)) \right), \quad (7)$$

где  $\Delta\tilde{\Phi}_{1 \rightarrow 2}(T)$  — изменение свободной энергии при распаде, приходящееся на единицу объема исходной фазы,  $S$  — движущаяся со скоростью  $\nu$  общая площадь фронта распада системы. В рамках подхода, развитого в [16], свободная энергия  $\Delta\tilde{\Phi}_{1 \rightarrow 2}(T)$  следующим образом связана с введенной выше движущей силой распада  $\Delta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$  на единицу объема (график температурной зависимости такой величины, приходящейся на один моль вещества, показан на рис. 4):

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\Phi}_{1 \rightarrow 2}(T) &= -\Delta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T) (1 - 1/\tilde{r}_1), \\ \tilde{r}_1 &= r_1/r_0, \quad r_0 = \sigma_{\alpha\beta}(c_1)/\Delta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь в выражении для  $\Delta\tilde{\Phi}_{1 \rightarrow 2}(T)$  второе слагаемое в круглых скобках обусловлено вкладом за счет поверхностной энергии между  $\beta$ -фазой и обедненной  $\alpha$ -фазой,  $r_1 = \lambda/2$  — половина межпластиночного расстояния  $\lambda$ , а  $\tilde{r}_1$  — соответствующее приведенное значение этой величины в характерных единицах  $r_0$ . В [16] было показано, что принцип максимальной скорости движения фронта распада приводит к следующему значению этой величины:  $\tilde{r}_1 = 3/2$ . Отсюда видно, что две трети величины движущей силы распада  $\Delta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$  расходуются на образование поверхностей раздела между пластинками (ламелями) возникающих фаз. Следует отметить, что этот результат существенно отличается от результатов, приведенных в [18], где полагается, что часть свободной энергии, которая расходуется на образование таких поверхностей раздела, составляет лишь малую долю от величины  $\Delta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$  при полном распаде. С учетом указанного значения  $\tilde{r}_1$  полное изменение  $\Delta\Phi_{1 \rightarrow 2}^M(T)$  свободной энергии в процессе распада, приходящееся на один моль исходного вещества, равно:

$$\Delta\Phi_{1 \rightarrow 2}^M(T) = -\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)/3, \quad (9)$$

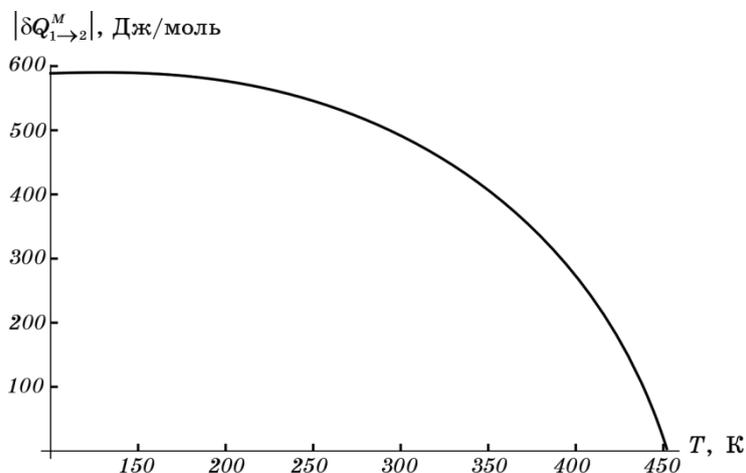
а полное количество тепла  $\delta Q_{1 \rightarrow 2}^M$ , выделяемое при таком распаде, описывается выражением:

$$\delta Q_{1 \rightarrow 2}^M = -\frac{1}{3} \left( \Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T) - T \frac{\partial}{\partial T} [\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)] \right). \quad (10)$$

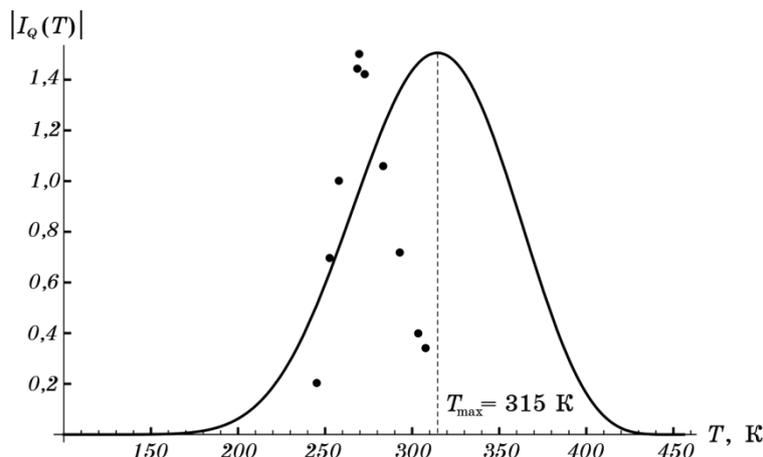
Здесь оба слагаемых в круглых скобках являются величинами положительными, а знак минус перед скобкой указывает на то, что

при распаде твердого раствора тепло выделяется. График зависимости от температуры величины  $|\delta Q_{1 \rightarrow 2}^M|$ , отвечающей распаду рассматриваемого твердого раствора Pb–27,07 ат. % Sn, приведен на рис. 7. Полученная температурная зависимость  $|\delta Q_{1 \rightarrow 2}^M|$  может быть сопоставлена с оценкой величины теплового эффекта для рассматриваемого сплава 247 Дж/моль, приведенной в [18].

Используя выражения (7), (9), а также выражение (5) для скорости движения фронта распада, можно определить температурную зависимость теплового потока  $I_Q(T)$ . График такой зависимости и сравнение с экспериментальными данными из работы [18] представлены на рис. 8. Здесь снова, как и на рис. 6, теоретические результаты нормировались таким образом, чтобы они совпадали с экспериментальными значениями в точке максимума. Как видно из рис. 8, температурная зависимость теплового эффекта, как и скорости фронта распада, обладает максимумом и стремится к нулю как в области низких температур, так и при приближении к критической точке распада  $T_0$ . Сравнение рис. 6 и рис. 8 показывает, что экспериментальное положение максимума  $|I_Q(T)|$  сдвинуто примерно на 50 градусов в сторону более низких температур по сравнению с максимумом скорости распада  $v$ . Теоретическое значение положения максимума  $|I_Q(T)|$  также сдвинуто в область более низких температур по сравнению со скоростью, но величина такого сдвига оказывается приблизительно в пять раз меньше экспериментального. Одной из возможностей объяснения такого поведения является неучтенная здесь зависимость полной площади фронта превращения  $S$  от температуры, которая связана с зависимостью скорости



**Рис. 7.** Зависимость от температуры теплового эффекта  $|\delta Q_{1 \rightarrow 2}^M|$  при полном распаде одного моля раствора Pb–27,07 ат. % Sn.



**Рис. 8.** Температурная зависимость теплового потока  $|I_q(T)|$  при распаде твердого раствора Pb–27,07 ат.% Sn. Сплошная линия — найденная здесь теоретическая зависимость, точки — экспериментальные данные из [18].

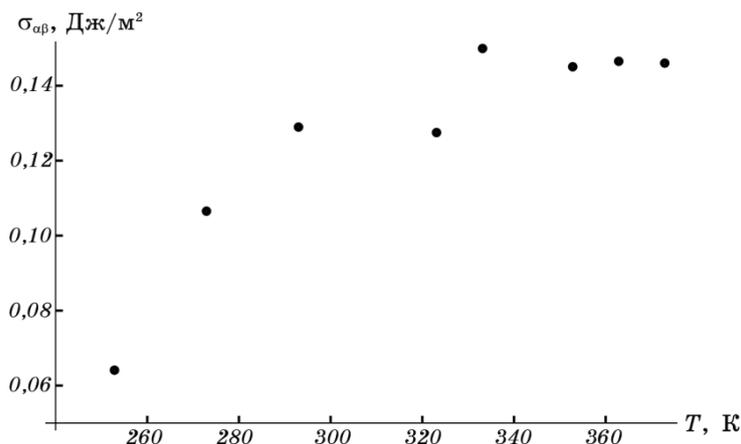
зародышеобразования от температуры.

Следует также отметить, что теоретическая кривая для теплового эффекта имеет практически такую же ширину, как и теоретическая кривая для скорости фронта распада. В то же время экспериментальная кривая для теплового эффекта в [18] оказывается в два раза уже, чем экспериментальные и теоретические кривые для скорости фронта распада. Такое расхождение, возможно, обусловлено недостаточной чувствительностью используемого оборудования для определения количества выделяемого тепла в процессе ячеистого распада.

Используя определение величины  $r_1 = \lambda/2$  в (8), а также полученное в [16] значение безразмерной длины  $\tilde{r}_1 = 3/2$ , можно связать энергию поверхностного натяжения  $\sigma_{\alpha\beta}(c_1)$  между растущими фазами с рассмотренной выше и показанной на рис. 4 движущей силой распада  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$ , приходящейся на один моль:

$$\sigma_{\alpha\beta}(c_1(T)) = \lambda\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T) / (3V_\alpha). \quad (11)$$

Если подставить в (11) значения  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$ , найденные выше для процесса первичного распада сплава Pb–27,07 ат.% Sn (рис. 4), а также величины межпластиночных расстояний  $\lambda$ , измеренных в [18], то значения  $\sigma_{\alpha\beta}(c_1)$  получаются слишком большими ( $\cong 1$  Дж/м<sup>3</sup>), тогда, как известно [13, 18], что в актуальной области температур они имеют порядок  $\sim 0,1$  Дж/м<sup>3</sup>. Такое расхождение, очевидно, связано с тем, что в работе [18] за время эксперимента успевают пройти процессы не только первичного, но и вторичного распада.



**Рис. 9.** Температурная зависимость величины поверхностного натяжения  $\sigma_{\alpha\beta}(c_1(T))$  между обедненной фазой и фазой выделения при вторичном распаде твердого раствора Pb–27,07 ат.% Sn. Значения межпластиночных расстояний взяты из работы [18].

да.

Для процессов же вторичного распада пересыщение твердого раствора является значительно меньшим, чем при первичном распаде. Соответственно, меньшей оказывается и движущая сила распада  $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1(T), T)$  и, как следует из (8), ламели укрупняются, и увеличивается расстояние между ними.

Рассмотрим теперь процесс вторичного распада, в котором при каждой температуре начальная концентрация задается кривой 3 на рис. 3. Подставляя найденные в [18] величины межпластиночных расстояний в (11), найдем зависимость величины энергии поверхностного натяжения  $\sigma_{\alpha\beta}(c_1(T))$  от температуры, которая показана на рис. 9. В этом случае величина поверхностного натяжения имеет правильный порядок, что указывает на то, что измеренные в эксперименте [18] величины межпластиночных расстояний относятся к процессам вторичного распада.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов представляет собой широко распространенный механизм старения, который наблюдается во многих сплавах, поэтому его изучение и понимание основных закономерностей представляет значительный интерес. В данной работе было выполнено сравнение теоретических результатов с широким кругом экспериментальных данных, полученных в работе [18] для стареющего твердого раствора Pb–27,07 ат.% Sn,

включая зависимость от температуры распада скорости движения фронта такого процесса, количества выделяемого тепла, расстояния между образующимися пластинами разных фаз и другое. Теоретическое рассмотрение выполняется на основе работы [16], в которой был предложен новый подход к рассмотрению процессов ячеистого распада. Такой подход, в первую очередь, основывается на нахождении скорости изменения свободной энергии двумя различными способами, что позволяет связать между собой основные параметры процесса, в частности, скорость движения фронта распада и пространственные параметры возникающей структуры. Далее конкретные выражения для параметров, описывающих кинетику процессов роста, удастся получить, используя некоторый физически обоснованный экстремальный принцип, в данном случае — принцип максимальной скорости движения фронта распада при заданной температуре процесса. Полученные при этом выражения зависят от движущей силы процесса, которая определяется соответствующим общим изменением свободной энергии системы при распаде. Для нахождения численных значений последней и ее зависимости от температуры распада в данной работе была использована простейшая модель состояний, в которой рассматривается только конфигурационная часть свободной энергии системы, состоящая из энергии связи атомов раствора и энтропии смешения. При этом учитывалось только взаимодействие атомов, являющихся ближайшими соседями. Параметры взаимодействия были подобраны таким образом, чтобы обеспечить наилучшее согласие с экспериментальными данными, характеризующими равновесные состояния системы, в первую очередь температуру равновесия, отвечающую заданному значению состава исходного распадающегося сплава (критическая точка распада). В результате удастся численно описать температурные зависимости для различных экспериментально наблюдаемых характеристик процесса ячеистого распада.

Найденная при этом теоретическая зависимость скорости движения фронта распада от температуры довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными [18], включая наличие максимума на этой зависимости. Исходя из экспериментального значения положения такого максимума и теоретических результатов, была определена величина энергии активации для граничной диффузии атомов олова на фронте распада. Соответствующее значение оказалось равным  $U_D = 26,5$  кДж/моль ( $\cong 0,27$  эВ), что хорошо согласуется с известными в литературе экспериментальными данными для граничной диффузии олова в твердом растворе PbSn, т.е. данный подход является одним из возможных методов определения энергии активации такой граничной диффузии в твердых растворах. В вопросе о температурной зависимости скорости можно только отметить, что в области температур ниже положения пика эксперимен-

тальные значения спадают более медленно, чем предсказывает теория.

Теоретическая же зависимость величины теплового эффекта (потока выделяемого тепла) при ячеистом распаде от температуры не так хорошо согласуется с экспериментальными данными, как скорость движения фронта. Хотя теория и предсказывает сдвиг максимума теплового эффекта в сторону более низких температур относительно максимума скорости фронта, но теоретический сдвиг оказывается примерно в пять раз меньше экспериментального. Одна из возможных причин такого расхождения может состоять в том, что при теоретическом рассмотрении здесь не учитывались процессы зародышеобразования, которые приводят к возникновению фронта ячеистого распада в некотором зерне, и их температурная зависимость. Еще одно расхождение теоретических результатов с экспериментальными данными для тепловых процессов распада заключается в том, что ширина по температуре экспериментальной зависимости мощности тепловыделения оказывается приблизительно в два раза уже по сравнению с теоретической (а также с экспериментальной) зависимостью для скорости фронта распада. Не исключено, что такое расхождение может быть обусловлено недостаточной чувствительностью оборудования или метода, использованного для измерения величины теплового эффекта.

При выполнении в рамках предлагаемого подхода оценки величины поверхностного натяжения между обедненной фазой и фазой выделения на основании значений межпластиночных расстояний, приведенных в [18], можно было сделать вывод, что в указанной работе, очевидно, наблюдалась структура, соответствующая процессам вторичного распада. Это связано с тем, что для первичного распада при характерных для рассматриваемой системы величинах поверхностного натяжения и выбранных здесь параметрах межатомного взаимодействия, расстояния между ламелями оказались бы существенно меньшими по сравнению с экспериментальными данными в [18].

Таким образом, предложенный здесь подход к рассмотрению кинетики процессов ячеистого распада определенного пересыщенного твердого раствора основывается, с одной стороны, на теоретических результатах работы [16], а с другой — предполагает подбор для такого раствора параметров используемой простой модели состояний (в частности, энергии смешения раствора), исходя из условия максимального совпадения полученных равновесных концентраций продуктов распада с соответствующей кривой на равновесной фазовой диаграмме раствора. Такой подход предоставляет широкие возможности для рассмотрения процесса ячеистого распада во многих других бинарных твердых растворах.

Отметим также, что с точки зрения дальнейшего эксперимен-

тального изучения процессов ячеистого распада представляло бы интерес выполнение широкого круга исследований различных кинетических характеристик такого процесса в течение достаточно длинных промежутков времени при различных фиксированных температурах.

Работа выполнена при поддержке Государственной целевой программы Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (договор № 1.1.1.3-4/14-Д).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. H. Carpenter and J. M. Robertson, *J. Iron Steel Inst.*, **125**, No. 1: 309 (1932).
2. R. F. Mehl and D. W. Smith, *Trans. TMS-AIME*, **116**, No. 1: 330 (1935).
3. D. Turnbull and H. N. Treafitis, *Acta Met.*, **3**, No. 1: 43 (1955).
4. W. DeSorbo and D. Turnbull, *Acta Met.*, **4**, No. 5: 495 (1956).
5. R. G. Rose, *Acta Met.*, **5**, No. 7: 404 (1957).
6. Н. Н. Буйнов, Р. Р. Захарова, *Распад металлических пересыщенных твердых растворов* (Москва: Металлургия: 1964).
7. K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta Met.*, **15**: 369 (1967); K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta Met.*, **15**: 1317 (1967).
8. Л. Н. Ларииков, О. А. Шматко, *Физ. мет. металловед.*, **30**, № 6: 1173 (1970).
9. Л. Н. Ларииков, О. А. Шматко, *Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов* (Киев: Наукова думка: 1976).
10. О. А. Шматко, *Металлофизика*, **2**, № 2: 97 (1980).
11. W. H. Brandt, *J. Appl. Phys.*, **16**, No. 1: 139 (1945).
12. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**, No. 1: 550 (1945).
13. D. Turnbull, *Acta Met.*, **3**, No. 1: 55 (1955).
14. M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, **141**, No. 1: 757 (1957).
15. J. W. Cahn, *Acta Met.*, **7**, No. 1: 18 (1959).
16. М. А. Иванов, А. Ю. Наумук, *Физ. мет. металловед.*, **115**, № 9 (2014) (в печати).
17. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Превращения в железе и сталях* (Москва: Наука: 1977).
18. А. А. Безпалый, В. Ф. Мазанко, М. І. Савчук, І. О. Шматко, О. А. Шматко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 9: 1265 (2012).
19. M. Fatmi, Z. Boumerzoug, B. Ghebouli, T. Chihi, M. A. Ghebouli, and Z. K. Heiba, *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, **15**, Nos. 11–12: 1256 (2013).
20. K. N. Tu and D. Turnbull, *Metall. Mater. Trans. B*, **2**, No. 9: 2509 (1971).
21. W. Seith and J. G. Laird, *Z. Metallkunde*, **24**, No. 123 (1932).
22. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics. Pt. 1* (Oxford: Pergamon Press: 1980).

## REFERENCES

1. H. C. H. Carpenter and J. M. Robertson, *J. Iron Steel Inst.*, **125**, No. 1: 309 (1932).

2. R. F. Mehl and D. W. Smith, *Trans. TMS–AIME*, **116**, No. 1: 330 (1935).
3. D. Turnbull and H. N. Treafitis, *Acta Met.*, **3**, No. 1: 43 (1955).
4. W. DeSorbo and D. Turnbull, *Acta Met.*, **4**, No. 5: 495 (1956).
5. R. G. Rose, *Acta Met.*, **5**, No. 7: 404 (1957).
6. N. N. Buynov and R. R. Zakharova, *Raspad Metallicheskih Peresyshchennykh Tverdykh Rastvorov (Decomposition of Supersaturated Metallic Solid Solutions)* (Moscow: Metallurgiya: 1964) (in Russian).
7. K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta Met.*, **15**: 369 (1967); K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta Met.*, **15**: 1317 (1967).
8. L. N. Larikov and O. A. Shmatko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **30**, No. 6: 1173 (1970) (in Russian).
9. L. N. Larikov and O. A. Shmatko, *Yacheisty Raspad Peresyshchennykh Tverdykh Rastvorov (Cellular Decomposition of Supersaturated Solid Solutions)* (Kiev: Naukova Dumka: 1976) (in Russian).
10. O. A. Shmatko, *Metallofizika*, **2**, No. 2: 97 (1980) (in Russian).
11. W. H. Brandt, *J. Appl. Phys.*, **16**, No. 1: 139 (1945).
12. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**, No. 1: 550 (1945).
13. D. Turnbull, *Acta Met.*, **3**, No. 1: 55 (1955).
14. M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, **141**, No. 1: 757 (1957).
15. J. W. Cahn, *Acta Met.*, **7**, No. 1: 18 (1959).
16. M. A. Ivanov and A. Yu. Naumuk, *Fiz. Met. Metalloved.*, **115**, No. 9 (2014) (to be published).
17. G. V. Kurdjumov, L. M. Utevskiy, and R. I. Entin, *Prevrashcheniya v Zheleze i Stali (Transformations in Iron and Steel)* (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
18. A. A. Bezpalyy, V. F. Mazanko, M. I. Savchuk, I. O. Shmatko, and O. A. Shmatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 9: 1265 (2012) (in Ukrainian).
19. M. Fatmi, Z. Boumerzoug, B. Ghebouli, T. Chihi, M. A. Ghebouli, and Z. K. Heiba, *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, **15**, Nos. 11–12: 1256 (2013).
20. K. N. Tu and D. Turnbull, *Metall. Mater. Trans. B*, **2**, No. 9: 2509 (1971).
21. W. Seith and J. G. Laird, *Z. Metallkunde*, **24**, No. 123 (1932).
22. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics. Pt. 1* (Oxford: Pergamon Press: 1980).