

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 64.70.kd, 64.75.Nx, 66.30.Fq, 68.35.Fx, 81.05.Bx, 81.40.Cd

### Загальна кінетика коміркового розпаду твердих розчинів системи мідь–титан

Т. С. Гаценко, О. А. Шматко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Досліджено кінетичні та термодинамічні параметри коміркового розпаду пересичених твердих розчинів у стопах Cu–Ti. Узагальнено дані кінетичних параметрів цього процесу: швидкості росту комірок та міжпластинкової віддалі для стопів Cu з 3,68, 4,0, 4,46, 4,98, 5,69 та 6,0 ат.% Ti. Визначено рухливість межі зерна та величини енергії активації міграції фронту коміркової реакції. Розраховано термодинамічні параметри розпаду пересичених твердих розчинів Ti в Cu (зміни вільної енергії та ентропії міграції межі зерна).

Исследованы кинетические и термодинамические параметры ячеистого распада пересыщенных твёрдых растворов в сплавах Cu–Ti. Обобщены данные кинетических параметров этого процесса: скорости роста ячеек и межпластинчатого расстояния для сплавов Cu с 3,68, 4,0, 4,46, 4,98, 5,69 и 6,0 ат.% Ti. Определены подвижность границы зерна и величины энергии активации миграции фронта ячеистой реакции. Рассчитаны термодинамические параметры распада пересыщенных твёрдых растворов Ti в Cu (изменения свободной энергии и энтропии миграции границы зерна).

Kinetic and thermodynamic parameters of cellular decomposition of supersaturated solid solutions in Cu–Ti alloys are investigated. Data of kinetic parameters of this process such as cells' growth rate and interplate distance for copper alloys with 3.68, 4.0, 4.46, 4.98, 5.69, and 6.0 at.% Ti are generalized. Grain-boundary mobility and activation energy of migration of cellular reaction front are determined. Thermodynamic parameters of decomposition of supersaturated solid solutions of Ti in Cu (changes of free energy and entropy of grain-boundary migration) are calculated.

**Ключові слова:** комірковий розпад, рухливість межі зерна, енергія активації, ентропія та вільна енергія міграції межі зерна.

(Отримано 27 березня 2014 р.)

## 1. ВСТУП

Відомо, що пересичені тверді розчини системи мідь–титан залежно від температури відпуску старіють за різними механізмами [1]. Слід зазначити, що в гомогенних твердих розчинах на основі міді, які містять до 4 ат. % Ті, спостерігається розпад за трьома механізмами.

Внаслідок так званого спиноподібного розпаду в інтервалі понижених температур, відбувається формування кластерів титану вздовж кристалографічних напрямків  $\langle 100 \rangle$  [1]. Його (на пізніших стадіях старіння стопів) супроводжує випадання дисперсних частинок метастабільної фази  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti, наявність яких обумовлює максимальну твердість стопів [2].

В інтервалі температур 870–1070 К [3] розвивається розпад твердого розчину за комірковим механізмом, в ході якого формується евтектоїдоподібна структура колоній, що складаються з пластинок збідненого твердого розчину (стосовно вихідного пересиченого) і рівноважної інтерметалевої фази  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti з орторомбічною структурою [4]. З утворенням даної фази пов'язане розм'якшення стопу.

Нині розроблено деякі режими гарячого та холодного механічного оброблення стопів мідь–титан, що забезпечують досягнення твердості 400 HV та міцності на розтяг до 1300 МПа [2]. Щоб запобігти зниженню цих величин внаслідок експлуатації стопів у температурному інтервалі можливого протікання коміркового розпаду, слід відшукати шляхи контролю над розвитком даного процесу. З цією метою здійснено дослідження кінетичних та термодинамічних параметрів коміркового розпаду в стопах мідь–титан.

В даній роботі разом з новітніми дослідженнями стопів міді з 4,0 та 6,0 ат. % титану виконано повторні кореляційні дослідження стопів міді з 3,68, 4,46, 4,98 та 5,69 ат. % титану [5].

Слід зазначити, що стопи мідь–титан, окрім своїх механічних властивостей, привертають увагу технологів та конструкторів як екологічно чисті матеріали, що складають гідну конкуренцію доволі токсичним стопам мідь–берилій.

## 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі досліджено стопи міді з 3,68 (2,80), 4,0 (3,04), 4,46 (3,40), 4,98 (3,80), 5,69 (4,35) та 6,00 (4,59) ат. % (% мас.) титану (умовно позначено як стопи 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Стопи загартовано у воді після 5 годин гомогенізації за 1170 К та зістарено в інтервалі температур 850–1070 К.

Дослідження виконано методами оптичної мікроскопії (визначення міжпластинкової відстані  $l$  і швидкості росту комірок  $\nu$ ), рентгеноструктурного аналізу (параметри кристалічних ґратниць пе-

ТАБЛИЦЯ 1. Параметр ґратниці збіднених твердих розчинів.

Стоп	$a_0$ , нм
1	0,3622
2	0,3623
3	0,3626
4	0,3628
5	0,3637
6	0,3638

ресичених ( $a_0$ ) (табл. 1) та збіднених твердих розчинів ( $a_c$ ), а на підставі величин  $a_c$  встановлено концентрації збіднених твердих розчинів  $C_c$ . Рентґенограми одержано у  $FeK_{\alpha}$ -випромінненні.

Мікроструктуру стопів виявляли обробленням у реактиві 25% HF і 75%  $HNO_3$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На підставі даних, одержаних Рентґенівським методом, визначено параметри ґратниці збіднених твердих розчинів  $a_c$ . За їх значеннями визначено величини концентрації збідненого твердого розчину  $C_c$  за різних температур відпуску з вказаного вище інтервалу (рис. 1).

За одержаними даними  $l$  та  $\nu$  побудовано їхні температурні залежності (рис. 2, 3), а також концентраційні ізотерми  $l$  та  $\nu$  (рис. 4, 5), що описуються наступними рівняннями:

$$\text{за } 848 \text{ К} — \nu = (0,15C - 0,53) \cdot 10^{-7}, \quad l = (3,24 - 0,34C) \cdot 10^{-7},$$

$$\text{за } 873 \text{ К} — \nu = (0,29C - 0,98) \cdot 10^{-7}, \quad l = (4,3 - 0,49C) \cdot 10^{-7},$$

$$\text{за } 898 \text{ К} — \nu = (0,43C - 1,36) \cdot 10^{-7}, \quad l = (5,32 - 0,63C) \cdot 10^{-7},$$

$$\text{за } 923 \text{ К} — \nu = (0,72C - 1,56) \cdot 10^{-7}, \quad l = (6,46 - 0,78C) \cdot 10^{-7},$$

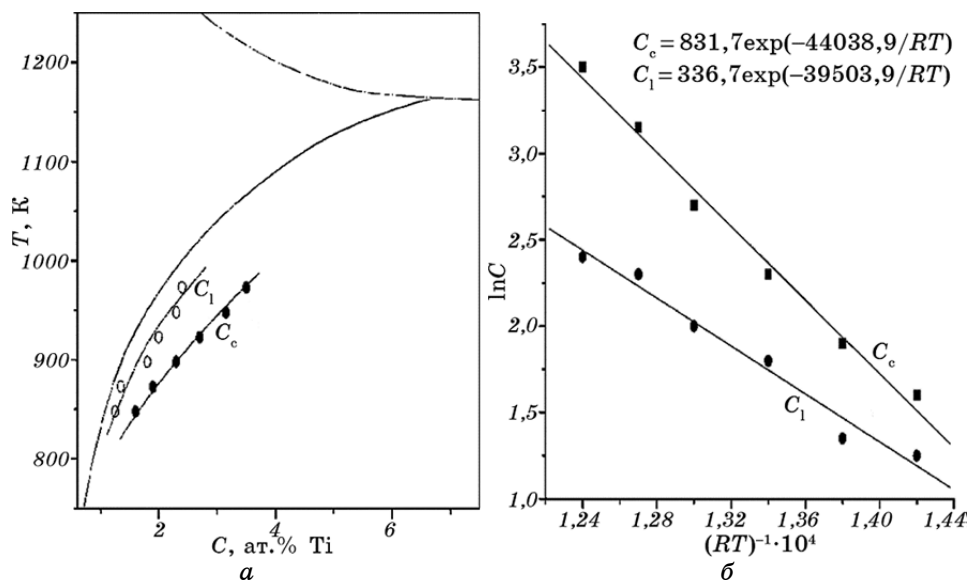
$$\text{за } 948 \text{ К} — \nu = (0,99C - 2,73) \cdot 10^{-7}, \quad l = (24,44 - 7,47C + 0,63C^2) \cdot 10^{-7},$$

$$\text{за } 973 \text{ К} — \nu = (0,74C - 1,97) \cdot 10^{-7}, \quad l = (58,07 - 19,01C + 1,63C^2) \cdot 10^{-7},$$

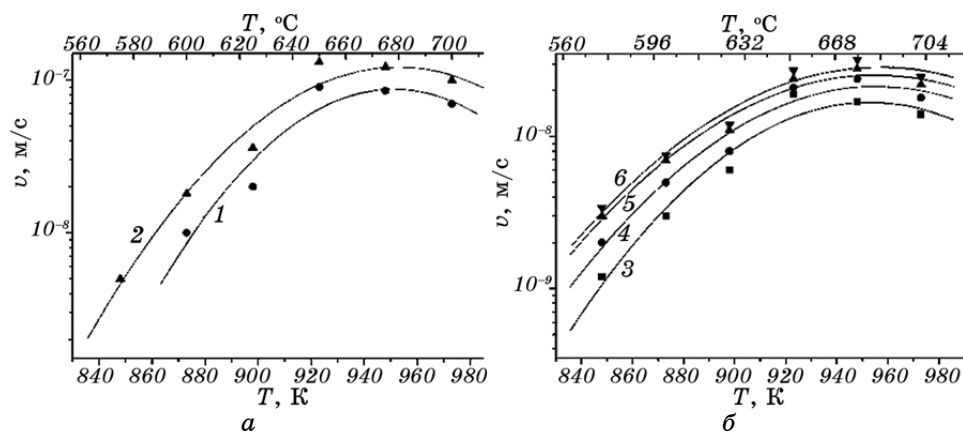
де  $C$  — концентрація титану в стопі (ат. %).

Для розрахунку коефіцієнтів дифузії титану рухомих фронтом комірки  $\lambda D_b$  за експериментальними значеннями  $\nu$  та  $l$  було використано рівняння [6], що найбільш задовільно корелює з експериментальними даними:

$$\nu = 4\lambda D_b / l^2.$$



**Рис. 1.** Кут діаграми мідь–титан за нанесеними на нього температурними залежностями рівноважної концентрації  $C_1$  та концентрації збідненого твердого розчину  $C_c$  (а); температурні залежності  $C_c$  та  $C_1$ , що описуються вищенаведеними рівняннями (б).



**Рис. 2.** Залежність швидкості росту комірки від температури старіння: для ступів 1, 2 (а) та для ступів 3–6 (б).

За температурними залежностями  $\lambda D_b$  (рис. 6) визначено величини ефективної енергії активації дифузії фронтом коміркової реакції  $Q_b$  (див. табл. 2).

Таким чином, наведені на рис. 3 залежності  $\lambda D_b$  від температури

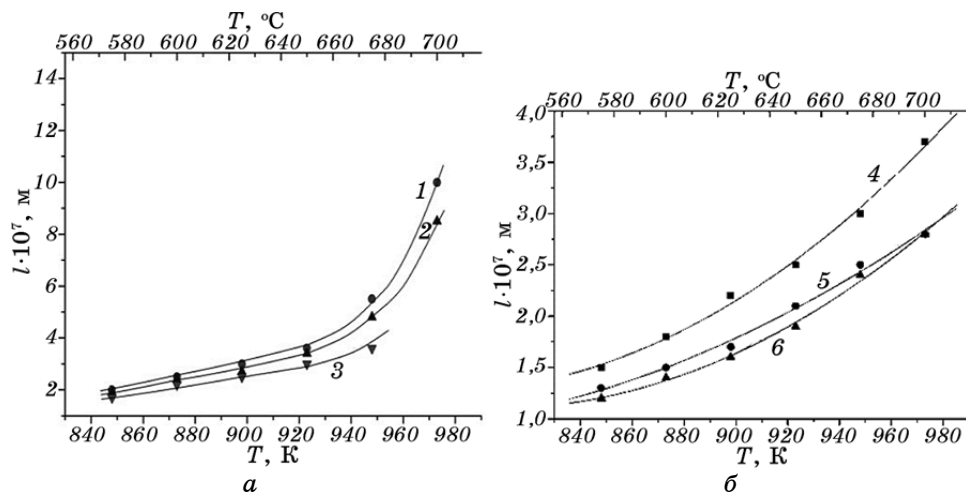


Рис. 3. Залежність міжпластинкової відстані для стопів 1–3 (а) та 4–6 (б).

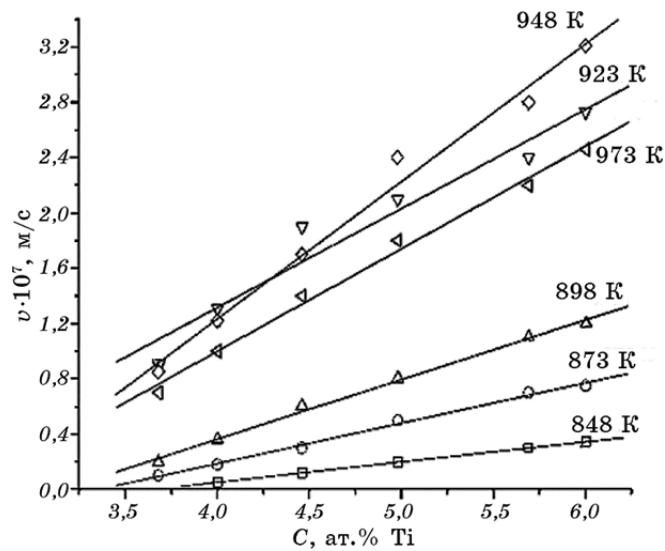


Рис. 4. Концентраційні ізотерми  $\nu$  стопів мідь-титан.

$T$  описуються рівняннями Арреніуса наступного вигляду:

$$\lambda D_b = 6,40 \cdot 10^{-2} \exp(-344553/RT) \text{ для стопу 1,}$$

$$\lambda D_b = 4,89 \cdot 10^{-3} \exp(-323103,2/RT) \text{ для стопу 2,}$$

$$\lambda D_b = 1,15 \cdot 10^{-4} \exp(-293411,1/RT) \text{ для стопу 3,}$$

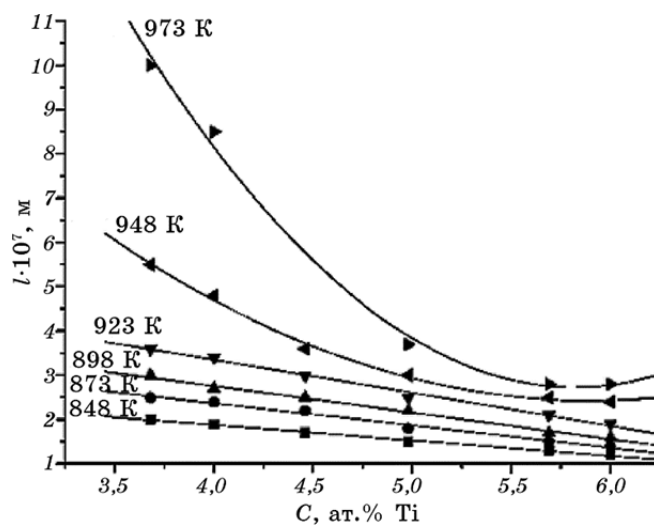


Рис. 5. Концентраційні ізотерми  $l$  для ступів 1–6 за різних температур розпаду.

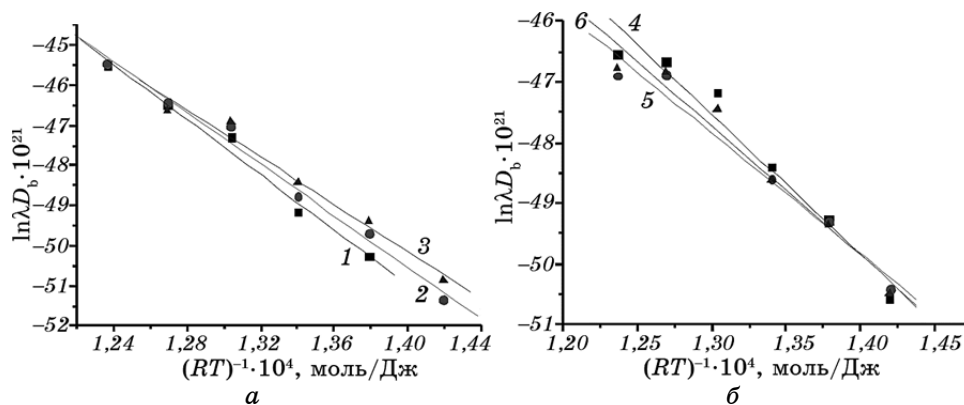


Рис. 6. Залежність дифузійної рухливості атомів за фронтом комірок від температури в стопах мідь–титан: стопи 1–3 (а), стопи 4–6 (б).

$$\lambda D_b = 2,30 \cdot 10^{-8} \exp(-230444,6/RT) \text{ для ступу 4,}$$

$$\lambda D_b = 3,49 \cdot 10^{-10} \exp(-200440,6/RT) \text{ для ступу 5,}$$

$$\lambda D_b = 2,00 \cdot 10^{-9} \exp(-214645,2/RT) \text{ для ступу 6.}$$

Рухійною силою коміркового розпаду є концентраційний профіль поперек фронту коміркової реакції, яким визначається величина зміни вільної хімічної енергії системи  $\Delta G_x$ .

**ТАБЛИЦЯ 2.** Значення ефективної енергії активації дифузії фронтом коміркової реакції  $Q_b$ .

Стоп	$Q_b$ , кДж/моль
1	344,6
2	323,1
3	293,4
4	230,4
5	200,4
6	214,6

Зміна вільної енергії пересиченого твердого розчину внаслідок його розпаду в загальному вигляді записується як [7]:

$$\Delta G = \Delta G_x + \Delta G_\sigma + \Delta G_s + \Delta G_e, \quad (1)$$

тут  $\Delta G_\sigma$  — зміна вільної енергії в процесі утворення поверхні розмежування фаз,  $\Delta G_s$  — вільна пружна енергія,  $\Delta G_e$  — енергія, що вноситься до системи попередньою деформацією.

У недеформованих стопах переважну роль відіграватимуть перші дві компоненти. Тому, з урахуванням знаку, загальна зміна вільної енергії системи внаслідок розпаду твердого розчину запишеться як:

$$-\Delta G = -\Delta G_x + \Delta G_\sigma. \quad (2)$$

Зміна вільної хімічної енергії системи внаслідок цілковитого розпаду моля пересиченого твердого розчину за температури  $T$ :

$$\Delta G_x^0 = -RT \left\{ x_0 \ln \left( \frac{x_0}{x_1} \right) + (1 - x_0) \ln \left( \frac{1 - x_0}{1 - x_1} \right) \right\}, \quad (3)$$

де  $x_0$  і  $x_1$  — відповідно атомні частки титану в пересиченому і рівноважному твердому розчині за температури  $T$ . З урахуванням часткового випадання з твердого розчину при комірковому розпаді [7]

$$\Delta G_x = \Delta G_x^0 (1 - u^2), \quad (4)$$

де  $u = (x_c - x_1)/(x_0 - x_1)$ ,  $x_c$  — атомна частка титану в збідненому твердому розчині комірки (див. рис. 1).

Зміна вільної енергії на поверхні розмежування фаз визначається за співвідношенням:

$$\Delta G_\sigma = 2\sigma V_m / l. \quad (5)$$

ТАБЛИЦЯ 3. Молярний об'єм стопів мідь–титан.

Стоп	$V_m \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$
1	7,15
2	7,16
3	7,17
4	7,19
5	7,24
6	7,25

Тут  $\sigma$  — питома поверхнева енергія на некогерентній поверхні розмежування фаз,  $V_m = (a^3 N_A)/z$  — молярний об'єм стопу (табл. 3), де  $a$  — параметр ґратниці,  $N_A$  — число Авоґадро,  $z$  — кількість атомів в елементарній комірці (для ГЦК-ґратниці  $z = 4$ ).

Позаяк для некогерентної межі зерна в міді  $\sigma = 0,44 \text{ Дж/м}^2$ , для стопів мідь–титан нами прийнято величину  $\sigma = 0,35 \text{ Дж/м}^2$ . Беручи це до уваги, за даними табл. 1, 2 та рис. 2, 3 з рівнянь (2)–(5), легко розрахувати значення  $\Delta G_x^0$ ,  $\Delta G_x$ ,  $\Delta G_\sigma$  та  $\Delta G$  для досліджуваних стопів міді 1–6. Результати цього розрахунку наведено в табл. 4.

За даними таблиці 4 побудовано температурні залежності зміни вільної енергії (рис. 7), а також залежності зміни вільної енергії від концентрації титану в міді за різних температур відпуску (рис. 8).

На підставі даних  $\Delta G$  та  $\nu$  визначено значення кінетичного параметра коміркового розпаду — рухливості межі зерна  $M$  (табл. 5) за співвідношенням [8]:

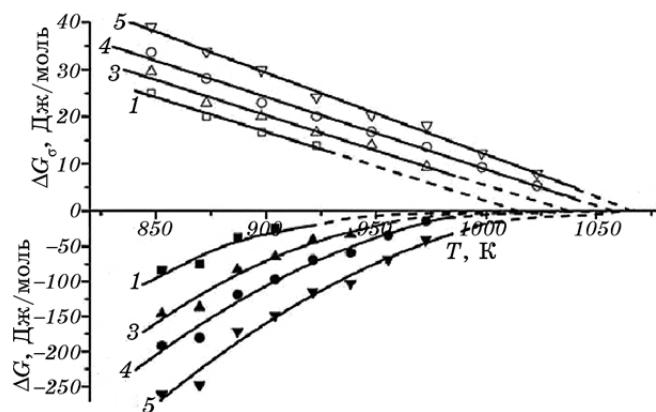


Рис. 7. Залежність зміни вільної енергії твердих розчинів титану в міді від температури.



ТАБЛИЦЯ 4. Термодинамічні параметри твердих розчинів мідь–титан.

Стоп	$T, K$	$-\Delta G_x, Дж/моль$	$\Delta G_\sigma, Дж/моль$	$-\Delta G, Дж/моль$
1	848	111,0	25,0	83,7
	873	100,8	20,0	75,1
	898	57,5	16,7	36,7
	923	44,4	13,9	22,8
	948	28,3	–	–
	973	24,4	–	–
2	848	114,64	26,38	88,26
	873	120,14	20,88	99,26
	898	72,10	18,56	53,54
	923	53,38	14,74	38,64
	948	31,22	10,44	20,78
	973	19,46	5,9	13,56
3	848	177,4	29,5	145,8
	873	164,7	22,8	136,8
	898	106,3	20,1	82,4
	923	88,1	16,7	64,3
	948	64,4	13,9	40,6
	973	58,7	9,3	32,7
4	848	227,4	33,6	191,8
	873	213,3	28,0	180,4
	898	144,8	22,9	118,4
	923	123,5	20,1	96,6
	948	94,9	16,8	68,6
	973	88,1	13,6	58,5
5	848	302,1	39,0	261,2
	873	286,2	33,8	247,8
	898	204,3	29,8	171,2
	923	178,8	24,1	148,2
	948	143,7	20,3	114,4
	973	135,7	18,1	102,5
6	848	334,86	42,29	292,57
	873	315,54	36,25	279,29
	898	229,16	31,72	197,44
	923	197,69	26,71	170,98
	948	158,50	21,15	137,35
	973	144,05	18,13	125,92

$$M = -v/\Delta G. \quad (6)$$

З температурних залежностей  $M$  (приклад яких для стопів 3–5 подано на рис. 9), побудованих для стопів мідь–титан в інтервалі концентрацій 3,68–6,0 ат.% Ti, визначено величини ефективної енергії активації міграції фронту коміркової реакції  $E_M$  (табл. 6).

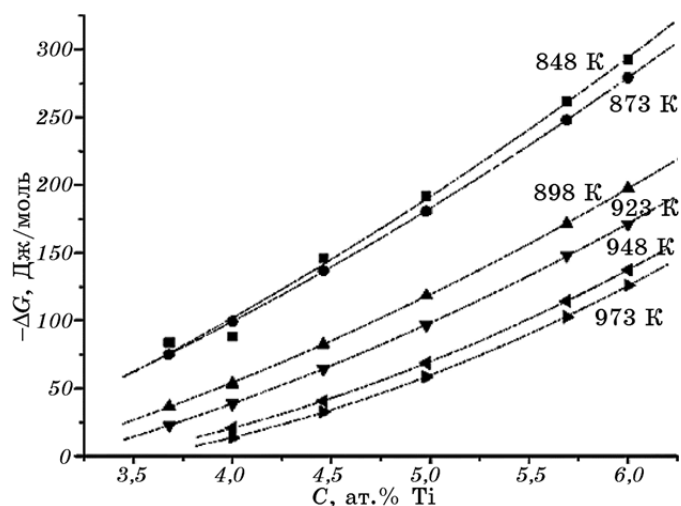


Рис. 8. Концентраційні ізотерми зміни вільної енергії твердих розчинів мідь–титан в ході коміркового розпаду за різних температур.

Беручи до уваги  $E_M$  та зміну ентропії міграції межі зерна  $\Delta S_M$ , маємо [7]:

$$M = \frac{a^2 V_m \nu_D}{\lambda RT} \exp\left(\frac{\Delta S_M}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_M}{RT}\right), \quad (7)$$

де  $a$  — значення параметра ґратниці загартованого стопу (табл. 1),  $\nu_D = k\theta_D/h$  — частота Дебая,  $\theta_D$  — температура Дебая (310 К для Cu),  $k$  і  $h$  — Больцманова та Планкова сталі відповідно.

ТАБЛИЦЯ 5. Значення рухливості межі зерна для стопів мідь–титан.

Стоп	$T$ , К	$M \cdot 10^{10}$ , м-моль/Дж·с
2	848	0,06
	873	0,18
	898	6,72
	923	30,00
	948	50,00
	973	70,00
6	848	1,16
	873	2,69
	898	6,08
	923	10,00
	948	23,30
	973	19,54

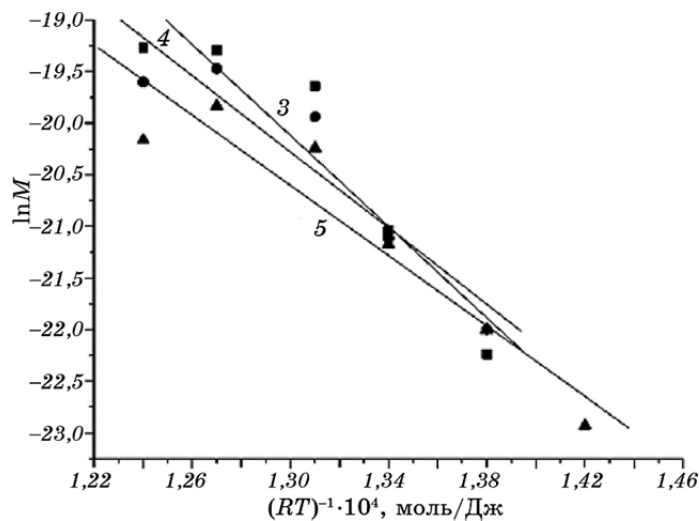


Рис. 9. Температурні залежності  $M$  твердих розчинів мідь-титан.

Відповідно до (7)

$$\Delta S_M = R \ln \left( \frac{M \lambda RT}{a^2 V_m v_D} \right) + \frac{E_M}{T}. \quad (8)$$

Обчисливши  $\Delta S_M$ , одержуємо зміну вільної енергії міграції межі як

$$\Delta G_M = E_M - RT - T \Delta S_M. \quad (8)$$

В таблиці 7 подано обчислені значення  $\Delta S_M$  та  $\Delta G_M$  для досліджуваних стопів мідь-титан.

За цими даними (табл. 7) побудовано залежності зміни ентропії та вільної енергії міграції межі зерна від концентрації титану в міді за різних температур розпаду (рис. 10, 11).

ТАБЛИЦЯ 6. Величини енергії активації міграції фронту коміркової реакції твердих розчинів в стопах 2-6.

Стоп	$E_M$ , кДж/моль
2	336,6
3	220,2
4	184,6
5	170,5
6	169,1

ТАБЛИЦЯ 7. Зміна ентропії та вільної енергії міграції межі зерна в стопах.

Стоп	$T, K$	$\Delta S_M, Дж/К \cdot моль$	$\Delta G_M, кДж/моль$
1	848	–	1
	873	113,64	61,37
	898	120,34	52,31
	923	132,03	38,30
2	848	292,53	81,53
	873	290,55	75,74
	898	310,15	50,67
	923	312,63	40,41
	948	307,49	37,26
	973	301,35	35,34
3	848	–	–
	873	178,00	57,60
	898	181,20	50,06
	923	196,35	40,57
	948	183,20	38,69
4	848	–	–
	873	139,20	55,87
	898	140,88	50,67
	923	145,20	42,95
	948	144,08	40,18
	973	138,25	42,04
5	848	120,57	61,16
	873	122,81	55,99
	898	124,50	51,19
	923	127,28	45,30
	948	126,07	43,06
6	973	118,92	46,66
	848	115,84	60,81
	873	117,45	56,30
	898	119,13	51,64
	923	118,53	49,01
	948	121,05	43,45
	973	115,30	46,02

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Визначено кінетичні та термодинамічні параметри коміркового розпаду твердих розчинів мідь–титан в інтервалі концентрацій 3,68–6,0 ат. % Ti.

2. Одержані величини зазначених параметрів використано для розрахунку середньої мобільності фронту коміркової реакції, енергії

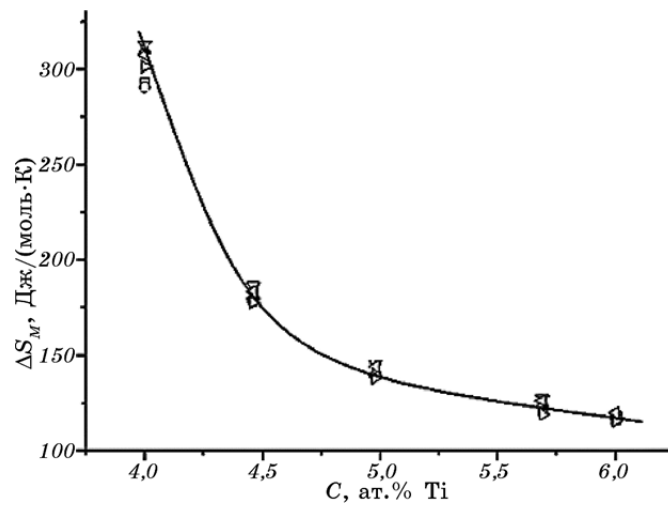


Рис. 10. Концентраційна залежність зміни ентропії  $\Delta S_M$  в стопах Cu-Ti (□ — 848 К, ○ — 873 К, Δ — 898 К, ▽ — 923 К, ◁ — 948 К, ▷ — 973 К).

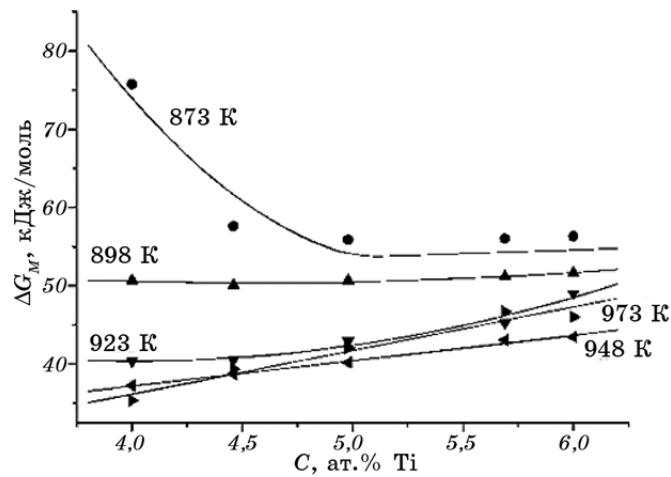


Рис. 11. Концентраційні залежності зміни вільної енергії міграції межі зерна  $\Delta G_M$  в стопах системи мідь-титан.

активації міграції фронту коміркової реакції, зміни ентропії та вільної енергії руху цього фронту.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. К. В. Чуистов, *Республиканский межведомственный сборник «Металлофизика»* (Київ: Наукова думка: 1970), вып. 32, с. 38.

2. S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, and D. S. Sarma, *Metall. Mater. Trans.*, **36**, No. 8: 1058 (1999).
3. Л. Н. Лариков, О. А. Шматко, *Ячеистый распад пересыщенных твёрдых растворов* (Киев: Наукова думка: 1976).
4. S. Nagarjuna and A. Duta, *Mater. Sci. Technol.*, **17**: 285 (2001).
5. Т. С. Гаценко, Ю. О. Бондаренко, О. А. Шматко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, спецвып.: 337 (2008).
6. H. I. Aaronson and Y. C. Liu, *Scr. Met.*, **2**, No. 1: 1 (1968).
7. W. Gust, B. Predel, and S. N. Mehra, *Mater. Sci. Eng.*, **21**, No. 1: 131 (1975).
8. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **7**, No. 1: 18 (1959).

## REFERENCES

1. K. V. Chuistov, *Respublikanskiy Mezhdomstvennyy Sbornik 'Metallofizika'* (Kiev: Naukova Dumka: 1970), Iss. 32, p. 38 (in Russian).
2. S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, and D. S. Sarma, *Metall. Mater. Trans.*, **36**, No. 8: 1058 (1999).
3. L. N. Larikov and O. A. Shmatko, *Yacheisty Raspad Peresyshchennykh Tvyordyykh Rastvorov (Cellular Precipitation of the Supersaturated Solid Solutions)* (Kyiv: Naukova Dumka: 1976) (in Russian).
4. S. Nagarjuna and A. Duta, *Mater. Sci. Technol.*, **17**: 285 (2001).
5. Т. С. Гатсенко, Ю. О. Бондаренко, and О. А. Шматко, *Металлофиз. Новеішіе Технол.*, **30**, Special Issue: 337 (2008) (in Ukrainian).
6. H. I. Aaronson and Y. C. Liu, *Scr. Met.*, **2**, No. 1: 1 (1968).
7. W. Gust, B. Predel, and S. N. Mehra, *Mater. Sci. Eng.*, **21**, No. 1: 131 (1975).
8. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **7**, No. 1: 18 (1959).