

PACS numbers: 61.72.Bb, 64.70.kd, 64.75.Jk, 64.75.Nx, 66.30.-h, 68.35.-p, 81.30.Mh

## **Розрахунок впливу сегрегаційних ефектів на рух міжфазних меж за коміркового розпаду**

Ю. О. Ляшенко, С. І. Дерев'янку, О. А. Шматко\*

*Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,  
бульв. Шевченка, 81,  
18031 Черкаси, Україна*  
*\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ, Україна*

У роботі методу Мієдеми використано для опису термодинамічних параметрів бінарних стопів та енергій сегрегації компонентів на міжфазних межах. Розроблений термодинамічний підхід використано для розвитку моделю, що описує процес гальмування руху міжфазної межі в бінарних полікристалічних стопах. Створений кінетичний модель використано для опису особливостей руху межі зерна в ході коміркового розпаду. На основі розробленого моделю виконано розрахунки концентраційних профілів через межу зерна, коефіцієнта сегрегації, швидкості дисипації енергії всередині міжфазної межі залежно від швидкості її руху. Модельні розрахунки виконано для системи Pb–Sn.

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

В работе метод Миедемы использован для описания термодинамических параметров бинарных сплавов и энергий сегрегации компонентов на

---

Corresponding author: Yuriy Oleksiyovych Lyashenko  
E-mail: urico@ukr.net

*Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,  
81 Shevchenko Blvd., UA-18031 Cherkasy, Ukraine*  
*\*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Yu. O. Lyashenko, S. I. Derevyanko, and O. A. Shmatko,  
Determination of Segregation Influence on the Motion of the Interphase Boundaries  
During Cellular Precipitation, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1619–1632  
(2015) (in Ukrainian).

межфазних границях. Розроблений термодинамічний підхід використаний для розвитку моделі, описує процес торможения движения межфазной границы в бинарных поликристаллических сплавах. Созданная кинетическая модель использована для описания особенностей движения границы зерна в процессе ячеистого распада. На основе разработанной модели выполнены расчёты концентрационных профилей через границу зерна, коэффициента сегрегации, скорости диссипации энергии внутри межфазной границы в зависимости от скорости её движения. Модельные расчёты выполнены для системы Pb–Sn.

**Ключевые слова:** диффузия, миграция границ зёрен, притяжение примесей, ячеистый распад, рассеяние энергии.

The Miedema's method is used for the description of both the thermodynamic parameters of binary alloys and the segregation energy of components at the interphase boundaries. The thermodynamic approach developed in this paper is applied within the model, which describes the solute drag of the moving interphase boundary in the binary alloys with a polycrystalline structure. This kinetic model allows both the explanation of peculiarities of the interphase boundary motion at a cellular decomposition and the determination of the concentration profiles across the interphase boundaries, segregation coefficient, and energy dissipation rate in dependence on the interphase boundary velocity. The suggested model is applied for the Pb–Sn system.

**Key words:** diffusion, grain boundary migration, solute drag, cellular precipitation, energy dissipation.

*(Отримано 26 серпня 2015 р.)*

## 1. ВСТУП

Експлуатаційна стабільність полікристалічних бінарних та багатокомпонентних металічних систем за низьких гомологічних температур залежить від мобільності 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 опису процесу слід застосувати динамічний коефіцієнт сегрегації. Одночасно всередині міжфазних меж виникає концентраційний розподіл, який відповідає нерівноважній сегрегації. Виникнення таких нерівноважних сегрегацій може спричинити 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 їхнього 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. Своєю чергою зміна поверхневої енергії може також впливати на величину коефіцієнта дифузії атомів поперек міжфазної межі.

В роботі [3] описано рівняння руху межі зерна з використанням дифузійного моделю поверхні розмежування фаз та побудовано модель процесу гальмування руху межі зерна сегрегованими атомами. Розроблену модель використано щоб описати особливості руху межі зерна за коміркового розпаду, коли висококутова межа зерна рухається в область пересиченого і пружньо деформованого бінарного твердого розчину, залишаючи за собою область збідненого і менш термодинамічно нерівноважного твердого розчину [4–9]. На основі розробленого моделю виконано розрахунки концентраційних профілів всередині межі зерна в напрямку її руху, поверхневої енергії всередині межі зерна, коефіцієнта сегрегації залежно від швидкості межі зерна. В межах модельних наближень розраховано залежність швидкості розсіяння Гіббсової вільної енергії, що виникає внаслідок притягання сегрегованих атомів межею зерен, від швидкості цієї межі. Показано, що в певному інтервалі швидкостей руху межі зерна швидкість розсіяння енергії, за рахунок притягання нею сегрегованих атомів, може ставати значною, що впливає на термодинамічний стимул коміркового розпаду. Модельні розрахунки виконано за використання моделю субрегулярних розчинів для опису Гіббсового потенціалу всередині зерен та в міжфазних межах.

В цій роботі для опису процесу гальмування руху межі зерна сегрегованими атомами за коміркового розпаду в системі Pb–Sn використано термодинамічний підхід Мієдеми [10, 11]. На основі моделю Мієдеми виконано розрахунок термодинамічних параметрів бінарних стопів та енергій сегрегації компонентів на міжфазних межах, що впроваджено в модель опису руху міжфазних меж. На основі розробленого моделю виконано розрахунки концентраційних профілів через межу зерна, поверхневої енергії всередині межі зерна, коефіцієнта сегрегації залежно від швидкості межі зерна. В межах модельних наближень розраховано залежності дисипації енергії залежно від швидкості цієї межі. Модельні розрахунки виконано для системи Pb–Sn.

## 2. ОПИС МОДЕЛЮ

Для розрахунку концентраційного профілю через рухому межу зерна використано основні ідеї дифузійного моделю інтерфейсу [3, 12] та елементи методу фазового поля [13, 14]. Для опису термодинамічних властивостей суміжних фаз та енергій сегрегації використовуємо узагальнений модель Мієдеми [10, 11]:

$$g^{ab} = g^{reg} + \xi^2 (1 - \xi^2) [W_B c(x) + W_A (1 - c(x))], \quad (1)$$

де  $g^{reg}$  — Гіббсова енергія,  $W_B, W_A$  — енергії взаємодії компонентів з межею зерна, причому  $P\xi^2(1-\xi^2)(W_A - W_B)$  визначає енергію сегрегації [13–16],  $0 \leq \xi = x/h \leq 1$  — безрозмірна координата всередині межі зерна. Для термодинамічного опису  $\alpha_0$ -фази додатково до (1) додаємо внесок пружної енергії, пов'язаної з відмінностями в концентрації [17–19]:

$$g^{\alpha_0 b} = g^{\alpha_0 b} + r(c_0 - c(x))^2, \quad (2)$$

де  $r = (1 - \nu)^{-1} E \eta^2$ ,  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — Пуассонів коефіцієнт,

$\eta = \frac{1}{a(c_0)} \left( \frac{da}{dc} \right)_{c=c_0}$  — параметер концентраційного розширення,  $a$  —

параметер ґратниці,  $c_0$  — концентрація пересиченого твердого розчину.

Для розрахунку ентальпії концентрованих твердих розчинів враховуємо, що один компонент випадковим чином розчинений в кристалічній ґратниці іншого; тоді можливо використати підхід Мієдеми [10, 11]. В такому випадку ентальпія утворення твердого розчину з чистих компонентів є сумою трьох доданків:  $\Delta H^{\text{chem}}$  — хемічної складової енергії взаємодії,  $\Delta H^{\text{elastic}}$  — пружної енергії і  $\Delta H^{\text{struct}}$  — структурної енергії, яка, в свою чергу, має відмінні від нуля значення тільки для твердих розчинів з перехідними металами:

$$\Delta H^{\text{form}} = \Delta H^{\text{chem}} + \Delta H^{\text{elastic}} + \Delta H^{\text{struct}}. \quad (3)$$

Нехай  $c_A$  і  $c_B$  — концентрації елементів твердого розчину, а  $c_A^s, c_B^s$  — поверхневі концентрації компонентів на їх поверхнях взаємодії. Поверхні взаємодії — поняття, запропоноване Мієдемою, у випадку щільного заповнення простору сферами впливу кожного компонента в бінарному стопі:

$$c_A^s = \frac{c_A V_A^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}}, \quad c_B^s = \frac{c_B V_B^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}}.$$

Розрахунок поверхневої ентальпії  $\Delta H^{\text{inter}}(AinB)$  і  $\Delta H^{\text{inter}}(BinA)$  для твердих розчинів елемента  $A$  у  $B$  та  $B$  в  $A$  будемо здійснювати за виразом [10, 11]:

$$\Delta H = \frac{2V_A^{2/3}}{\left( \left( \frac{1}{n_A^{1/3}} \right) + \left( \frac{1}{n_B^{1/3}} \right) \right)} FP \left( -(\Delta\phi)^2 + \frac{Q_0}{P} (\Delta n_{wn}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right), \quad (4)$$

де  $n_A, n_B$  — значення густини елементів  $A$  і  $B$ , а  $\Delta n_{wn}$  відповідно є різницею значень  $n_A$  і  $n_B$ ,  $\Delta\phi$  є різницею електронегативностей елементів  $A$  і  $B$ ,  $F$  — стала Фарадея, що дорівнює добутку елементарного заряду на сталу Авогадро ( $F = 96485$  Кл·моль<sup>-1</sup>), а  $P, Q_0/P, R/P$  — емпіричні константи.

Для розрахунку ентальпії (3) спочатку визначимо хемічну складову енергії взаємодії за виразом:

$$\Delta H^{\text{chem}}(ss) = c_A c_B \left( c_B^s \Delta H^{\text{inter}}(AinB) + c_A^s \Delta H^{\text{inter}}(BinA) \right). \quad (5)$$

Другим доданком є величина ентальпії пружної взаємодії компонентів:

$$\Delta H^{\text{elastic}}(ss) = c_A c_B \left( c_B \Delta H^{\text{elastic}}(AinB) + c_A \Delta H^{\text{elastic}}(BinA) \right). \quad (6)$$

Значення  $\Delta H^{\text{elastic}}(AinB)$  і  $\Delta H^{\text{elastic}}(BinA)$  ми знаходили через об'ємні модулі  $K_A$  та  $K_B$  і модулі зсуву  $G_A$  та  $G_B$ :

$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{elastic}}(AinB) &= \frac{2K_A G_B (W_A - W_B)^2}{4G_B W_A + 3K_A W_B}, \\ \Delta H^{\text{elastic}}(BinA) &= \frac{2K_B G_A (W_B - W_A)^2}{4G_A W_B + 3K_B W_A}. \end{aligned} \quad (7)$$

Об'єми сфер впливу компонентів  $W_A, W_B$  розраховувалися за формулами

$$W_A = V_A + \alpha \frac{\phi_A - \phi_B}{n_{ws}^A}, \quad W_B = V_B + \alpha \frac{\phi_A - \phi_B}{n_{ws}^B}, \quad (8)$$

де  $V_A, V_B$  — молярні об'єми,  $n_{ws}^A, n_{ws}^B$  — густини відповідних елементів,  $\phi_A, \phi_B$  — параметри, що характеризують електронегативність металів,  $\alpha$  — емпірична константа:

$$\alpha = 1,5 \frac{V_A^{2/3}}{n_{ws}^{A-1/3} + n_{ws}^{B-1/3}}. \quad (9)$$

Далі, за моделем Мієдеми, зерномежова ентальпія сегрегації бінарних стопів містить як хемічну ентальпію змішування компонентів, так і ентальпію пружної взаємодії атомів різного розміру. Згідно з моделем Мак-Ліна [20], рівноважна концентрація сегрегованих атомів у межі зерна визначається з рівняння:

$$\frac{x_{gb}}{1 - x_{gb}} = \frac{x_c}{1 - x_c} \exp\left(\frac{\Delta H^{\text{seg}}}{kT}\right), \quad (10)$$

де  $x_{gb}$  і  $x_c$  — мольні частки компонента розчиненої речовини в межі зерна і об'ємі зерна,  $\Delta H^{\text{seg}}$  — ентальпія сегрегації (позитивне значення ентальпії сегрегації означає схильність межі зерен до сегрегації).

Перший доданок у формулі (11) відповідає за міжатомову хемічну складову енергії взаємодії [21]:

$$\Delta H^{\text{seg}} = -0,71 \frac{1}{3} v \left( -\Delta H^{\text{inter}}(AinB) - c_0 \gamma_B^S V_B^{\frac{2}{3}} + c_0 \gamma_A^S V_A^{\frac{2}{3}} \right) + \Delta E_{el}, \quad (11)$$

де  $c_0 \gamma_A^S V_A^{2/3}$ ,  $c_0 \gamma_B^S V_B^{2/3}$  — поверхневі енергії чистих металів,  $v$  — безрозмірна константа,  $c_0$  — безрозмірна напівемпірична константа. Другим доданком є ентальпія пружної взаємодії атомів у межі зерен, що виникає при деформації:

$$\Delta E_{el} = \frac{24\pi N_{AV} K_A G_B r_A r_B (r_A - r_B)^2}{4G_B r_B + 3K_A r_A}, \quad (12)$$

де  $r_A$ ,  $r_B$  — атомові радіуси компонентів  $A$  і  $B$ ,  $N_{AV}$  — стала Авоґадро;

$$r_A = \frac{3V_A^{\frac{1}{3}}}{4\pi N_{AV}}, \quad r_B = \frac{3V_B^{\frac{1}{3}}}{4\pi N_{AV}}. \quad (13)$$

Вираз для потоку компонента  $B$  всередині межі зерен у точці з координатою  $\xi$  беремо у вигляді [3]:

$$I_B(\xi) = -\frac{D(\xi)c(\xi)(1-\xi)}{RTV_m h} \frac{d\bar{\mu}}{d\xi}, \quad (14)$$

де

$$\frac{d\bar{\mu}}{d\xi} = \left( \bar{\mu}^{\alpha_0}(c(\xi)) - \bar{\mu}^{\alpha}(c(\xi)) \right) \frac{df(\xi)}{d\xi} + \left\{ \frac{d\bar{\mu}^{\alpha}}{d\xi} + \left( \frac{d\bar{\mu}^{\alpha_0}}{d\xi} - \frac{d\bar{\mu}^{\alpha}}{d\xi} \right) f(\xi) \right\}, \quad (15)$$

та використаємо функціональну залежність  $f(\xi)$ , що визначає співвідношення внесків  $\alpha_0$ - та  $\alpha$ -фаз до термодинамічних властивостей межі зерна:

$$f(\xi) = \xi^2(3 - 2\xi) + 3\xi^2(1 - \xi^2). \quad (16)$$

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

$$\frac{dc(\xi)}{d\xi} = \frac{A(\xi) - B(\xi)}{C(\xi)}, \quad (17)$$

де

$$A(\xi) = I_B(0) + (c(\xi) - c_L) \frac{v}{V_m}, \quad (18)$$

$$B(\xi) = -\frac{D(\xi)c(\xi)(1-c(\xi))}{RTV_m h} \left[ -2r(c_0^m - c(\xi)) \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} + 2\Delta H^{\text{seg}} \xi(1-2\xi^2) \right], \quad (19)$$

$$C(\xi) = -\frac{D(\xi)}{h} \left\{ \left[ -\frac{2g_2}{V_m RT} + \frac{2r}{V_m RT} f(\xi) \right] c(\xi)(1-c(\xi)) + \frac{1}{V_m} \right\}. \quad (20)$$

При виконанні 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 внаслідок розупорядкування межі зерна (впливу поверхневої енергії). Врахування такого впливу може бути задане моделю [22] (див. також [23]), що сполучає коефіцієнт  $D(\xi)$  з коефіцієнтом об'ємної дифузії  $D_0$  та значенням поверхневої енергії  $\sigma$ .

Для обчислення дисипації енергії всередині межі зерна використано розрахований з (17) концентраційний профіль (див. також [3]):

$$\Psi_{Ds} = \int_0^h I_x X_x dx = \int_0^1 \frac{I^2(c(\xi))}{c(\xi)(1-c(\xi))D(c(\xi))} d\xi. \quad (21)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В модельних розрахунках значень параметрів коміркового розпаду в системі Pb–Sn за температури 293 К показано [8], що за врахування розсіяння енергії лише внаслідок латеральної зерномежової дифузії одержано величину випадної фракції олова, що збігається з експериментальною для середніх значень концентрації  $c_0$  в діапазоні 10–15 ат.%. На підставі аналізу розрахованих [7, 8] та експериментальних залежностей [24, 25], зроблено висновок про те, що вони мають подібний функціональний вигляд, хоча модельні значення міжплатівкових віддалей дещо занижені, а значення швидкостей руху фронту коміркового розпаду вищі на 2–3 порядки за експериментальні. Такі відмінності модельних та експериментальних значень параметрів коміркового розпаду, можливо, пов'язані або з існуванням концентраційної залежності коефіцієнта дифузії в межі зерна, або з існуванням додаткового механізму розсіяння енергії перед фронтом фазового перетворення, або ж з наявністю розсіяння енергії гальмуванням сегрегованими атомами рухомої межі зерна.

Виконаємо модельні розрахунки розсіяння вільної енергії внаслідок гальмування межі зерна сегрегованими атомами, що може

**ТАБЛИЦЯ.** Модельні параметри для Pb і Sn.

**TABLE.** Model parameters for Pb and Sn systems.

	$n$ , од. густ.	$\phi$ , В	$V \cdot 10^{-6}$ , $\text{м}^{-3}$	$P \cdot 10^4$ , $\text{В}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ од. густ. $^{-1/3}$	$Q_0/P$ , $\text{В}^2 / (\text{од. густ.})^{2/3}$	$R/P$ , $\text{В}^2$
Pb	1,52	4,10	18,28	0,25	1	0
Sn	1,9	4,15	16,3	0,25	1	-0,03

впливати на параметри коміркового розпаду в системі Pb–Sn. Розрахунки виконаємо за значення атомної концентрації в пересиченому твердому розчині  $\alpha_0$ -фази  $c_0 = 10$  ат.%. До того ж розглянемо лише одну ділянку межі зерна, де концентрація в  $\alpha$ -фазі за фронтом перетворення дорівнює  $c_L = 5$  ат.%. Для розрахунків скористаємося значеннями параметрів коміркового розпаду та Гіббсових потенціалів для чистих компонентів, яких описано в роботі [3].

Значення модельних параметрів для розрахунку термодинамічних характеристик системи Pb–Sn за методикою Мієдеми [10, 11, 26] наведено в таблиці. Параметр  $R/P$  нами уточнено за збігом межі розчинності Sn у Pb за температури 293 К.

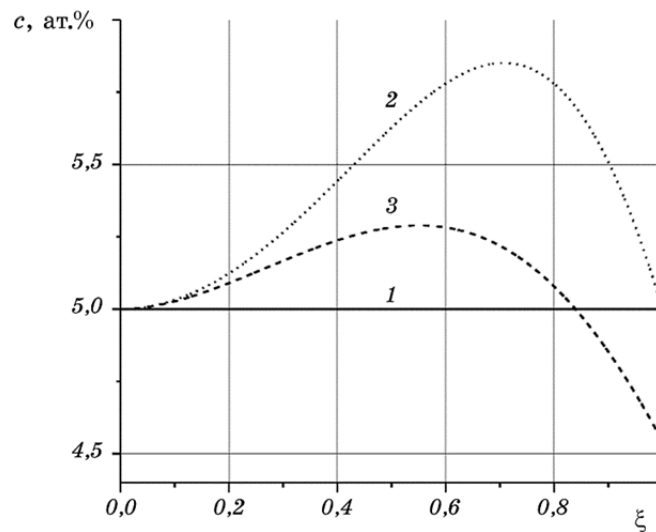
Поверхневі ентальпії, що розраховані за виразом (4), мають значення:  $\Delta H^{\text{inter}}(A \text{ in } B) = 6709,47$  Дж/моль,  $\Delta H^{\text{inter}}(B \text{ in } A) = 995$  Дж/моль, де  $A$  — Sn,  $B$  — Pb. Ентальпія змішування твердого розчину Pb–Sn, розрахована за виразом (3), приймає значення  $\Delta H^{\text{form}} = 2,85$  Дж/моль.

У виконаних розрахунках значення енергії сегрегації, що розраховано за виразом (11), дорівнює  $\Delta W = \Delta H^{\text{seg}} = 1622,74$  Дж/моль. Для розрахунків використано оптимізаційну процедуру підбору параметрів  $c_0^m$  та значення поверхневої енергії, що виникає в межі зерна між  $\alpha_0$ - та  $\alpha$ -фазами з метою забезпечення виконання крайових умов. Для цього використано ітераційні процедури, яких описано в [3].

Внаслідок розрахунків побудовано концентраційні профілі  $c(\xi)$  за різних значень швидкості руху межі зерна, які подано на рис. 1. У всіх випадках розглядалася ситуація з концентрацією на лівій стороні межі зерна  $c_L = c_0/2$  за умови, що потоку компонента В у рухому міжфазну межу  $\alpha$ -фази немає. На рисунку 1 зображено концентраційні розподіли всередині межі зерна, розраховані для концентрації  $c_0 = 10$  ат.% в пересиченому твердому розчині  $\alpha_0$ -фази. Як видно з рис. 1, за низьких швидкостей межі зерна форма концентраційного профілю всередині межі зерна визначається виглядом масової функції  $f(\xi)$  з амплітудою, яка залежить від величини енергії сегрегації  $\Delta H^{\text{seg}}$ .

Внаслідок розрахунків одержано концентраційний розподіл, який виходить на правий бік межі зерна з концентрацією  $c_0^m = c_L$ . З





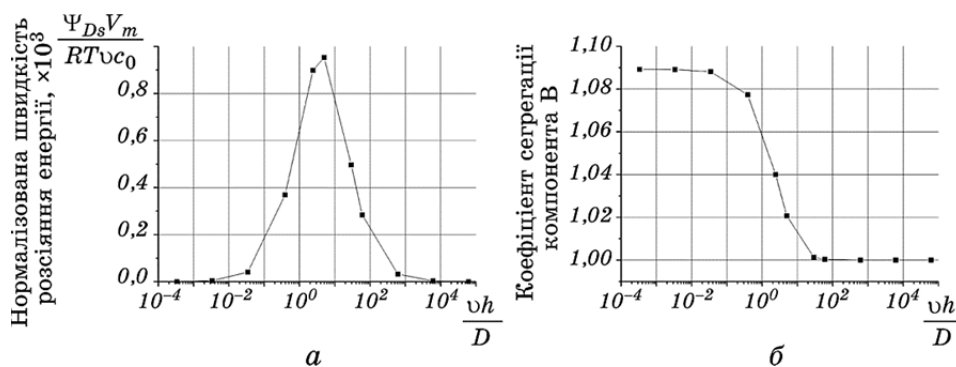
**Рис. 1.** Залежності концентрації в атомних відсотках від зведеної координати  $\xi$  стосовно лівого боку межі зерна за значень  $c_0 = 10$  ат.%,  $c_L = c_0/2$  та швидкостей: 1)  $v = 10^{-14}$  м/с,  $vh/D_0 \cong 6 \cdot 10^{-3}$ , 2)  $v = 10^{-11}$  м/с,  $vh/D_0 = 5$ , 3)  $v = 10^{-7}$  м/с,  $vh/D_0 \cong 10^4$ .

**Fig. 1.** Concentration (in atomic percent) dependences on reduced coordinate  $\xi$  in relation to the left side of the grain boundary at values  $c_0 = 10$  at.%,  $c_L = c_0/2$  and velocities: 1)  $v = 10^{-14}$  m/s,  $vh/D_0 \cong 6 \cdot 10^{-3}$ , 2)  $v = 10^{-11}$  m/s,  $vh/D_0 = 5$ , 3)  $v = 10^{-7}$  m/s,  $vh/D_0 \cong 10^4$ .

підвищенням швидкості руху розраховані значення концентрації на правому боці починають відрізнятися від  $c_L$ . Показано, що максимальні відхилення  $c_0^m$  від  $c_L$  досягаються за значень віднормованої швидкості  $vh/D_0 \cong 2$ .

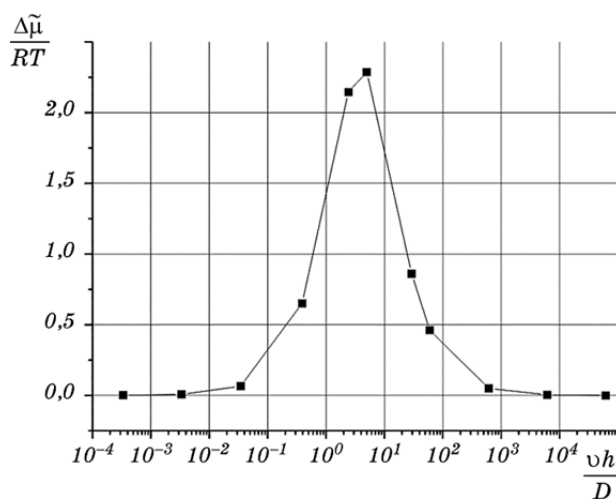
За подальшого зростання швидкості руху межі зерна концентраційні профілі стають все більш наближеними до лінійної залежності зі значенням  $c(\xi) = c_L$  в усіх точках межі зерна. Як видно з рис. 1, така зміна вигляду залежностей  $c(\xi)$  всередині межі зерна від швидкості руху не залежить від концентрації пересиченого твердого розчину в  $\alpha_0$ -фазі.

На рисунку 2, а подано залежності нормалізованої швидкості розсіяння вільної енергії від швидкості межі зерна. Розрахунки виконано за концентрації  $c_0 = 10$  ат.% в  $\alpha_0$ -фазі та при  $c_L = c_0/2$  за фронтом перетворення. З рисунка 2, а видно, що максимальні значення швидкості розсіяння вільної енергії досягаються при значеннях віднормованої швидкості межі  $vh/D_0 \cong 2$ . На рисунку 2, б надано залежності коефіцієнтів сегрегації, розраховані за допомогою виразу:



**Рис. 2.** Розраховані нормалізована швидкість розсіяння вільної енергії в безрозмірних одиницях (а) та коефіцієнт сегрегації компонента В (б) залежно від безрозмірного параметра  $\nu h/D_0$  за значень  $r = E\eta^2(1-\nu)^{-1} = 3,8 \cdot 10^6$  Па та  $c_0 = 10$  ат. %.

**Fig. 2.** The calculated free energy dissipation rate in dimensionless units (a) and the segregation coefficient of component B (b) in dependence on a dimensionless parameter  $\nu h/D_0$  at values  $r = E\eta^2(1-\nu)^{-1} = 3,8 \cdot 10^6$  Pa and  $c_0 = 10$  at. %.



**Рис. 3.** Залежність зміни зведеного хемічного потенціалу (в безрозмірних одиницях) від безрозмірного параметра  $\nu h/D_0$ .

**Fig. 3.** Dependence of the reduced chemical potential change (in dimensionless units) versus dimensionless parameter  $\nu h/D_0$ .

$$s = \frac{1}{c_L} \int_0^1 c(\xi) d\xi. \quad (22)$$

З одержаних залежностей видно, що коефіцієнт сегрегації стає близьким до одиниці при значеннях віднормованої швидкості  $v h / D_0 > 2$ . При цьому максимальні відхилення коефіцієнта сегрегації від одиниці досягаються за мінімальних значень швидкості фронту перетворення.

На рисунку 3 наведено залежність значень зміни зведеного хемічного потенціалу поперек межі зерна

$$\Delta\tilde{\mu} = \int_0^1 \frac{V_m RTI(c(\xi))}{c(\xi)(1-c(\xi))D(c(\xi))} d\xi \quad (23)$$

від швидкості руху межі зерна за значення концентрації  $c_0 = 10$  ат. % в  $\alpha_0$ -фазі. Значення  $\Delta\tilde{\mu}$  по різні боки межі зерна дорівнюють нулеві за надто низьких та надто високих значень швидкості її руху та мають максимальні значення за швидкостей, що відповідають максимальній швидкості розсіяння вільної енергії.

#### 4. ВИСНОВКИ

Побудовано модель процесу гальмування межі зерна за рахунок притягання сегрегованих атомів цією межею на основі моделю Мієдеми як за розрахунку термодинамічних параметрів твердих розчинів, так і ентальпій сегрегації компонентів на міжфазних межах. Розроблений модель використано для опису руху межі зерна за коміркового розпаду в системі Pb–Sn, якщо вона мігрує до області пересиченого і пружньо деформованого бінарного твердого розчину. Для опису руху межі зерна використано дифузійний модель поверхні розмежування фаз. На основі розробленого моделю виконано розрахунки концентраційних профілів всередині межі зерна в напрямку її руху, коефіцієнта сегрегації, швидкості дисипації енергії, що виникає внаслідок притягання сегрегованих атомів межею зерен, залежно від швидкості межі зерна.

Показано, що за низьких відносних швидкостей руху межі зерна, концентраційний розподіл всередині цієї межі відповідає рівневі рівноважної сегрегації та визначається виглядом масової функції, яка лежить в основі побудови дифузійного моделю поверхні розмежування фаз. За руху межі зерна в певному інтервалі швидкостей розсіяння енергії, внаслідок притягання нею сегрегованих атомів, стає значним і починає впливати на термодинамічний стимул коміркового розпаду та, відповідно, має спричинити зміни основних його кінетичних параметрів: швидкості руху фронту перетворення та міжплатівкової віддалі. При цьому концентраційні профілі на правому боці поверхні межі зерна відрізняються від квазірівноважної концентрації, якою є концентрація в атомних відсотках на лівому боці. Це означає, що на величину термодинамічного стимулу комі-

ркового розпаду починає впливати як розсіяння енергії всередині межі зерна за рахунок гальмування її сегрегованими атомами, так і розсіяння внаслідок об'ємної дифузії перед фронтом перетворення. За подальшого зростання швидкості руху межі зерна концентраційний профіль всередині неї стає лінійним та рівним значенню концентрації на лівому боці поверхні межі зерна. До того ж швидкість розсіяння енергії всередині межі за рахунок її гальмування сегрегованими атомами наближається до нуля, а концентраційний профіль на фронті стає східчастим.

Роботу підтримано Міністерством освіти та науки України.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **10**, No. 9: 789 (1962).
2. M. Hillert, *Acta Metall.*, **47**, No. 18: 4481 (1999).
3. Ю. О. Ляшенко, Л. І. Гладка, І. О. Шматко, О. А. Шматко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 12: 1693 (2012).
4. И. Каур, В. Густ, *Диффузия по границам зёрен и фаз* (Москва: Машиностроение: 1991).
5. Л. Н. Лариков, О. А. Шматко, *Ячеистый распад пересыщенных твёрдых растворов* (Киев: Наукова думка: 1976).
6. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **7**: 18 (1959).
7. Ю. О. Ляшенко, А. М. Гусак, О. А. Шматко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 7: 873 (2005).
8. Yu. A. Lyashenko, N. V. Zaitzeva, and O. A. Shmatko, *Defect and Diffusion Forum*, **261**: 61 (2007).
9. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyu, and A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films and Nanosystems* (Berlin: Wiley-VCH: 2010).
10. H. Bakker, *Enthalpies in Alloys Miedema's Semi-Empirical Model* (Switzerland: Trans Tech Publications Ltd.: 1998).
11. A. R. Miedema, *Less Common Metals*, **46**: 67 (1976).
12. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**: 258 (1958).
13. H. Wang, F. Liu, W. Yang, Z. Chen, G. Yang, and Y. Zhou, *Acta Mater.*, **56**: 746 (2008).
14. Sh. Li, J. Zhang, and P. Wu, *Scr. Mater.*, **62**, No. 9: 716 (2010).
15. S. G. Kim and Y. B. Park, *Acta Mater.*, **56**: 3739 (2008).
16. H. Strandlund, J. Odqvist, and J. Agren, *Comput. Mater. Sci.*, **44**: 265 (2008).
17. M. Hillert, *Scr. Metallica*, **17**: 237 (1983).
18. Y. J. M. Brechet and G. R. Purdy, *Scr. Metall. Mater.*, **24**: 1831 (1990).
19. A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, **43**: 3161 (1991).
20. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals* (London: Oxford University Press: 1957).
21. A. Murdoch, *Design of a Stable Nanocrystalline Alloy* (Cambridge: Massachusetts Institute of Technology Press: 2013).
22. В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Г. В. Щербединский, *Физ. мет. металловед.*, **17**, № 6: 881 (1964).

23. D. Gupta, K. Vieregge, and W. Gust, *Acta Mater.*, **47**, No. 5: 5 (1999).
24. Ю. М. Коваль, А. М. Безуглий, М. І. Дідик, Н. В. Зайцева, О. А. Шматко, *Доповіди НАНУ*, **2**: 102 (2004).
25. Ю. О. Бондаренко, Н. Ф. Вороніна, Ю. О. Ляшенко, О. А. Шматко, *Науковий вісник Ужгородського університету*, **21**: 17 (2007).
26. A. B. Shubin and K. Yu. Shunyaev, *Proc. of Symp. 'Fifth International Conference on Mathematical Modelling and Computer Simulation of Material Technologies-2008'* (Ariel, Israel: MMT: 2008), vol. **1**, p. 1172.

## REFERENCES

1. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **10**, No. 9: 789 (1962).
2. M. Hillert, *Acta Metall.*, **47**, No. 18: 4481 (1999).
3. Yu. O. Lyashenko, L. I. Gladka, I. O. Shmatko, and O. A. Shmatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 12: 1693 (2012) (in Ukrainian).
4. I. Kaur and V. Gust, *Diffuziya po Granitsam Zeren i Faz* (Moscow: Mashinostroenie: 1991) (Russian translation).
5. L. N. Larikov and O. A. Shmatko, *Yacheistyiy Raspad Peresyshchennykh Tverdykh Rastvorov* (Kiev: Naukova Dumka: 1976) (in Russian).
6. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **7**: 18 (1959).
7. Yu. O. Lyashenko, A. M. Gusak, and O. A. Shmatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **27**, No. 7: 873 (2005) (in Russian).
8. Yu. A. Lyashenko, N. V. Zaitzeva, and O. A. Shmatko, *Defect and Diffusion Forum*, **261**: 61 (2007).
9. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, and A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films and Nanosystems* (Berlin: Wiley-VCH: 2010).
10. H. Bakker, *Enthalpies in Alloys Miedema's Semi-Empirical Model* (Switzerland: Trans Tech Publications Ltd.: 1998).
11. A. R. Miedema, *Less Common Metals*, **46**: 67 (1976).
12. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**: 258 (1958).
13. H. Wang, F. Liu, W. Yang, Z. Chen, G. Yang, and Y. Zhou, *Acta Mater.*, **56**: 746 (2008).
14. Sh. Li, J. Zhang, and P. Wu, *Scr. Mater.*, **62**, No. 9: 716 (2010).
15. S. G. Kim and Y. B. Park, *Acta Mater.*, **56**: 3739 (2008).
16. H. Strandlund, J. Odqvist, and J. Agren, *Comput. Mater. Sci.*, **44**: 265 (2008).
17. M. Hillert, *Scr. Metallica*, **17**: 237 (1983).
18. Y. J. M. Brechet and G. R. Purdy, *Scr. Metall. Mater.*, **24**: 1831 (1990).
19. A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, **43**: 3161 (1991).
20. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals* (London: Oxford University Press: 1957).
21. A. Murdoch, *Design of a Stable Nanocrystalline Alloy* (Cambridge: Massachusetts Institute of Technology Press: 2013).
22. V. T. Borisov, V. M. Golikov, and G. V. Scherbedinskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **17**, No. 6: 881 (1964) (in Russian).
23. D. Gupta, K. Vieregge, and W. Gust, *Acta Mater.*, **47**, No. 5: 5 (1999).
24. Yu. M. Koval, A. M. Bezugliy, M. I. Didik, N. V. Zaytseva, O. A. Shmatko, *Dopovidi N.A.N. Ukrayiny*, **2**: 102 (2004) (in Ukrainian).

25. Yu. O. Bondarenko, N. F. Voronina, Yu. O. Lyashenko, and O. A. Shmatko, *Naukovyy Visnyk Uzhgorodskogo Universitetu*, **21**: 17 (2007) (in Ukrainian).
26. B. Shubin and K. Yu. Shunyaev, *Proc. of Symp. 'Fifth International Conference on Mathematical Modelling and Computer Simulation of Material Technologies-2008'* (Ariel, Israel: MMT: 2008), vol. **1**, p. 1172.