

КІНЕТИЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ РОЗПАДУ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Pb-Sn

Ю.О.Бондаренко, Н.Ф.Вороніна, Ю.О.Ляшенко, О.А.Шматко

Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,
бульв. Вернадського, 36, Київ, 03142
e-mail: bondarenko@imp.kiev.ua

Докладно проаналізовано стадійність коміркового розпаду пересичених твердих розчинів Pb-Sn майже в усьому інтервалі гомогенності. Співставлено та узагальнено літературні дані і дані авторів з кінетичних та термодинамічних параметрів коміркового розпаду цих твердих розчинів. Показано, що сегрегаційний фактор, який характеризує поведінку домішкових атомів на межах зерен, спадає з підвищенням пересичення твердих розчинів.

Тверді розчини олова у свинці складають доволі широку область діаграми станів системи Pb-Sn [1]. Зміни фізичних властивостей загартованих сплавів свинець-олово, обумовлені розпадом пересиченого твердого розчину, давно звернули на себе увагу дослідників [2]. Власне цією причиною пояснено падіння міцності сплаву свинцю з 29,09 ат. (19,03 мас.) % олова в одній з перших праць зі старіння сплавів Pb-Sn [3], де було також використано метод рентгеноструктурного аналізу. Доволі висока швидкість старіння сплавів Pb-Sn стала причиною *a priori* заявити [4] про неможливість рентгенографічно зареєструвати вихідну величину параметра кристалічної ґратниці загартованих сплавів Pb-Sn (a_0), які містять вище 4,9 ат. (2,87 мас.) % Sn. Зауважимо, що ще у [5] рентгенографічно встановлені величини a_0 для сплавів свинцю, що містять до 6,12 ат. (3,6 мас.) % Sn. Пізніше [2, 6] a_0 було визначено для низки сплавів з вищим вмістом олова. І все ж задекларований у [4] підхід до питання визначення a_0 сплавів Pb-Sn став, ймовірно, однією з причин відсутності даних a_0 загартованих сплавів Pb-Sn у фундаментальних довідниках зі структури металів і сплавів [7, 8, 9].

Твердження [4] було б справедливим у випадку старіння сплавів Pb-Sn за ста-

лоплинним механізмом, який характеризується сталоплинним пониженням пересичення вихідного твердого розчину за час відпуску загартованого сплаву, що супроводжується відповідною сталоплинною зміною параметра його кристалічної ґратниці [2]. Відомо, що сплави Pb-Sn старіють за класичним комірковим (несталоплинним) механізмом [2, 6, 10-17]. Евтектоїдоподібні колонії (комірки) такого розпаду формуються на межах зерен. Почергові платівки фази випадання і збідненого твердого розчину за свого росту рухаються за фронтом комірки, яким є вихідна межа зерна, що мігрує зі швидкістю v . Величина v за даної температури залежить від швидкості (коефіцієнта) дифузії атомів розчиненого елемента фронтом комірки D_b і міжплатівкової відстані у комірці l , що є шириною шляху дифузії даним фронтом.

Рентгенівська картина несталоплинного розпаду твердих розчинів характеризується тим, що дебаєві кути рефлексів вихідного твердого розчину лишаються незмінними з часом ізотермічного відпуску. Система цих рефлексів певний час співіснує з такими ж „стаціонарними” рефlekсами збідненого твердого розчину, який утворюється у ході старіння сплаву. Таким чином, можна визначити як величини a_0 , так і параметр кристалічної ґрат-

ниці збідненого твердого розчину (a_c). Ці вимірювання частково виконано у [2, 6, 10, 12-14], доповнено у [15] і у даному дослідженні (див. табл. 1). За даними табл. 1 побудовано залежність (Рис. 1) a_0 сплавів Pb-Sn від концентрації Sn у вихідному твердому розчині (c_0), що описується співвідношенням

$$a_0 = (0,49388 \pm 0,00013) - (4,905 \pm 0,104) \cdot 10^{-5} c_0, \text{ нм} \quad (1)$$

У табл. 1 також наведено значення a_c та значення концентрації збіднених твердих розчинів (c_c) у сплавах Pb-Sn, зістарених за 293 К протягом 3 місяців. Величини c_c розраховано з (1) підстановкою a_c замість a_0 .

Таблиця 1. Зміна a_0 , a_c , c_c та F залежно від концентрації Sn.

мас.% Sn	ат.% Sn	a , нм			c_c , ат.% збідн.тв.розчину		F , % розпаду	
		a_0 , нм, загарт. сплав	a_c , нм, збідн.тв.розчин		I ст.	II ст.	I ст.	II ст.
			I ст.	II ст.				
0	0	0,49389						
0,99	1,71	0,49382						
3,02	5,15	0,49359	0,49376			2,487		85,7
4,50	7,60	0,49348	0,49366	0,49377		4,522	2,250	55,4 96,3
6,00	10,03	0,49339	0,49360	0,49376		5,609	2,487	55,4 94,4
7,49	12,38	0,49328	0,49360	0,49376		5,609	2,487	65,5 95,7
9,01	14,73	0,49314	0,49350	0,49359		7,522	5,870	56,8 69,8*
12,00	19,22	0,49295	0,49355	0,49368		6,150	4,134	68,1 87,8*
15,00	23,55	0,49269	0,49360	0,49376		5,609	2,487	83,4 97,9

* Після третинної коміркової реакції F у сплавах з 14,73 і 19,22 ат.% Sn складає 96,5 і 97,4 %, відповідно.

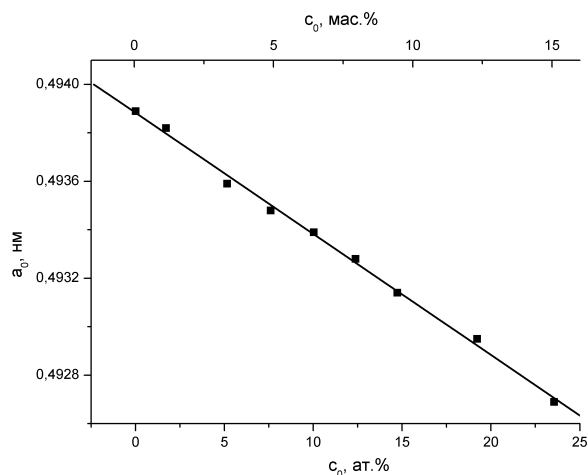


Рис. 1. Залежність параметра ґратниці сплавів від концентрації Sn.

Як видно з табл. 1, величини c_c помітно перевищують концентрацію рівноважного твердого розчину (c_l) за температури старіння (293 К), яка складає за даними [15] 2,043 ат.% Sn. Це значить, що тверді розчини Pb-Sn розпадаються частково.

Мікроструктурними дослідженнями виявлено, що у результаті розпаду вся площа металографічного шліфа заповнюється розрослими комірками. Пересичення твердого розчину, невичерпане за первинного розпаду, обумовлює вторинний розпад, що характеризується ростом вторинних комірок з грубішою платівковою структурою, утворених на поверхнях стику – первинних. Це явище виявлено уже в перших дослідженнях мікроструктури зістарених сплавів Pb-Sn [10, 12, 16], а пізніше відзначено у [6]. Воно, однак, не є унікальним і спостерігається у низці сплавів, що розпадаються за комірковим механізмом. Так, наприклад, вторинну коміркову реакцію спостерігали у сплавах Al-49%Zn і Zn-38%Al [11], Cu-6,5%Ag [11], Cu-1,4%Be [20], Fe-30%Ni-6%Ti [17-19], Pb-Cd [11], Co-Ni [21].

Автори [10] встановили, що на першій стадії старіння сплавів Pb з 11,2; 12,4; 14,7

і 17,0 ат.% Sn вихідний пересичений твердий розчин збіднюється на 60%. У [16] для першої стадії старіння сплаву Pb-16,25 ат.%Sn встановлено 66% зниження вихідного пересичення твердого розчину. Зазвичай залишкове пересичення вичерпується за вторинної коміркової реакції [10, 16]. Хоча нема підстав вважати, що частка вичерпання пересичення вихідного твердого розчину у ході першої стадії старіння є постійною. Так, наприклад, у [13] для сплаву Pb-7 ат.%Sn встановлено пониження цієї частки зі зменшенням кута розорієнтації межі зерна, на якій стартує комірковий розпад. З табл. 1 видно, що для усіх досліджуваних у цій роботі сплавів Pb-Sn фракція олова (F , %), яке випало на першій стадії їх старіння, визначається зі співвідношення

$$F = \frac{c_0 - c_c}{c_0 - c_l} \quad (2)$$

та проявляє залежність від вихідного пересичення твердого розчину (Рис. 2) з мінімумом в області $c_c \approx 14-15$ ат.%Sn. Найвищі значення F - 85,7 і 83,4% отримано, відповідно, для сплавів з 5,2 і 23,55 ат.% Sn. Величини F , розраховані за даними [6, 10, 13, 14, 16], задовільно узгоджуються з ходом залежності $F(c_0)$ (Рис. 2).

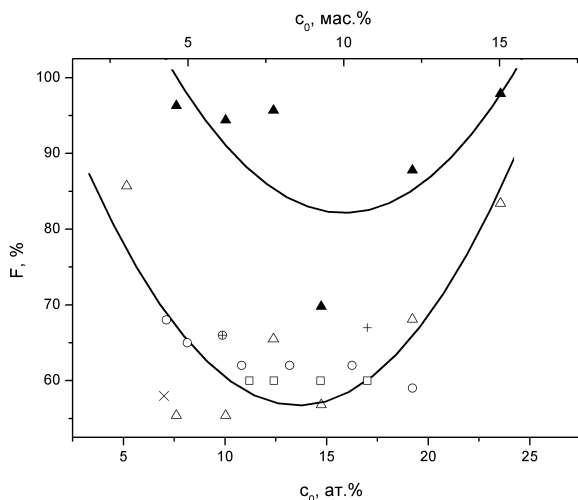


Рис. 2. Залежність ступеню розпаду пересичених твердих розчинів Pb-Sn від концентрації Sn у ході I стадії розпаду (Δ – дані цієї роботи, \circ – [6], \square – [10], \times – [13], \oplus – [14], $+$ – [16]) і II стадії (\blacktriangle – дані цієї роботи).

Залежності F від концентрації c_0 описуються рівняннями для I і II стадій відповідно, як $F_I = 110,2 - 7,86c_0 + 0,29c_0^2$ і $F_{II} = 148,4 - 8,36c_0 + 0,26c_0^2$.

З табл. 1 видно, що у сплавах з 14,73 і 19,22 ат.% Sn після другої стадії старіння залишкове пересичення збідненого твердого розчину (3,83 і 2,091 ат.% Sn) є цілковито достатнім для розвитку третьої стадії старіння. Після третьої стадії старіння практично досягається рівноважний стан. Значення $a_c = 0,49376$ і $0,49375$ нм, а $c_c = 2,487$ і $2,488$ ат.% Sn відповідають ступеням розпаду 96,5% і 97,4%, відповідно. Подібну ситуацію відзначено, зокрема, для сплавів Zn-38%Al [11] і Ni-(8 та 15 ат.% Sn) [22], коли на стику вторинних комірок утворюються третинні комірки ще грубішої платівкової структури, ніж вторинні.

Кінетика росту комірок, як згадувалося вище, описується в основному трьома параметрами:

- швидкістю міграції фронту коміркової реакції v ;
- величиною міжплатівкової відстані l , яка є шириною шляху дифузії дефіцитних атомів до торців платівок фази випадання в ході їхнього росту;
- швидкістю цієї дифузії рухомих фронтом комірки D_b .

Величини v і l визначаються методами кількісної металогрії, ґрунтовно описаними, наприклад, у [2]. За експериментальними значеннями v і l можна розрахувати D_b з простого співвідношення [23]

$$v = 4\lambda D_b / l^2 \quad (3)$$

Тут λ – товщина межі зерна, зазвичай вважається рівною 0,5 нм. Значення v і l , отримані у цій роботі і в [6, 10, 13, 14], наведено у табл. 2 разом з величинами D_b , розрахованими з (3). Концентраційні залежності v , l і D_b подано відповідно на рис. 3, 4 і 5.

Таблиця 2. Параметри кінетики коміркового розпаду пересичених твердих розчинів Pb-Sn за 293К

Джерело	Вміст Sn з		$v \cdot 10^8$, м/с	$l \cdot 10^7$, м	$\lambda D_b \cdot 10^{21}$, м ³ /с	$D_b \cdot 10^{11}$, м ² /с
	мас.%	ат.%				
Δ	3,00	5,12	0,036	16,70	0,25	0,05
×	4,13	7,00	0,58	11,50	1,90	0,38
○	4,20	7,11	1,00	10,00	2,50	0,50
Δ	4,50	7,60	0,23	14,20	1,15	0,23
○	4,83	8,14	1,50	9,00	3,05	0,61
⊕	5,90	9,87	0,042	4,80	0,025	0,005
Δ	6,00	10,03	1,90	4,55	1,00	0,20
○	6,50	10,82	2,00	7,00	2,45	0,49
□	6,74	11,20	4,22	4,20	1,85	0,37
Δ	7,50	12,38	9,98	3,57	3,20	0,64
○	8,00	13,18	5,50	4,00	2,20	0,44
□	8,27	13,60	18,46	3,08	4,40	0,88
□	8,98	14,70	30,58	2,55	4,95	0,99
Δ	9,00	14,73	25,05	2,55	4,05	0,81
□	9,57	15,60	24,23	2,56	4,00	0,80
□	9,90	16,10	57,12	2,50	8,95	1,79
○	10,00	16,25	12,50	3,00	2,80	0,56
○	12,00	19,22	21,00	2,50	3,30	0,66
Δ	12,00	19,22	208,7	2,00	20,85	4,18
Δ	15,00	23,55	1033	1,60	66,00	13,20
Δ	17,55	27,07	2492	1,30	105,50	21,10
Δ	19,00	29,09	4918	1,25	192,00	38,40

Δ – дані цієї роботи, ○ – [6], □ – [10], × - [13], ⊕ - [14].

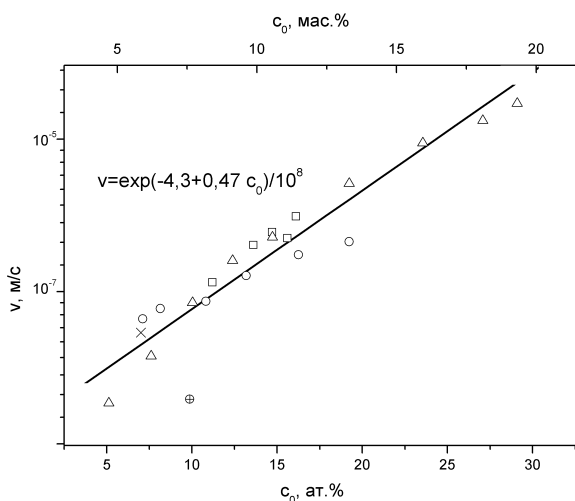


Рис. 3. Залежність швидкості міграції фронту коміркової реакції від концентрації Sn (Δ – дана робота, ○ – [6], □ – [10], × - [13], ⊕ - [14]).

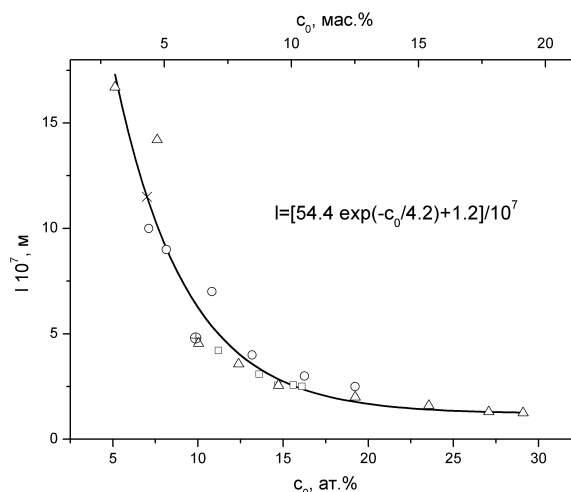


Рис. 4. Залежність міжплатівкової відстані сплавів від концентрації Sn (Δ – дана робота, ○ – [6], □ – [10], × - [13], ⊕ - [14]).

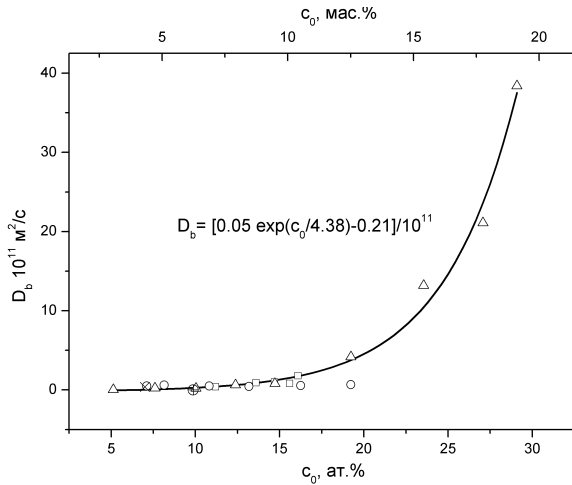


Рис. 5. Залежність коефіцієнта дифузії Sn рухомою межею зерна від концентрації (Δ – дана робота, \circ – [6], \square – [10], \times – [13], \oplus – [14]).

Застосувавши закон Генрі до розчиненого елемента (Sn), а закон Рауля до розчинника (Pb), отримаємо зміну вільної хімічної енергії системи внаслідок цілковитого розпаду моля пересиченого твердого розчину за температури T :

$$\Delta G_x^0 = -RT \left\{ x_0 \ln \left(\frac{x_0}{x_l} \right) + (1-x_0) \ln \left(\frac{1-x_0}{1-x_l} \right) \right\}, \quad (4)$$

де x_0 і x_l – атомні частки олова у пересиченому і рівноважному твердому розчині за температури T .

Однак, як було показано вище, у ході першої стадії старіння наших сплавів вихідне пересичення твердих розчинів вичерпується не цілковито. У цьому випадку [24]

$$\Delta G_x = \Delta G_x^0 (1-u^2). \quad (5)$$

Тут $u = (x_c - x_l)/(x_0 - x_l)$, x_c – атомна частка олова у збідненому твердому розчині комірки (див. табл. 1).

Зміна вільної поверхневої енергії на поверхні розмежування фаз визначається зі співвідношення

$$\Delta G_\sigma = 2\sigma V_M / l, \quad (6)$$

де σ – міжфазна поверхнева енергія на некогерентній поверхні розмежування, V_M – молярний об'єм сплаву (див. табл. 3, рис. 6).

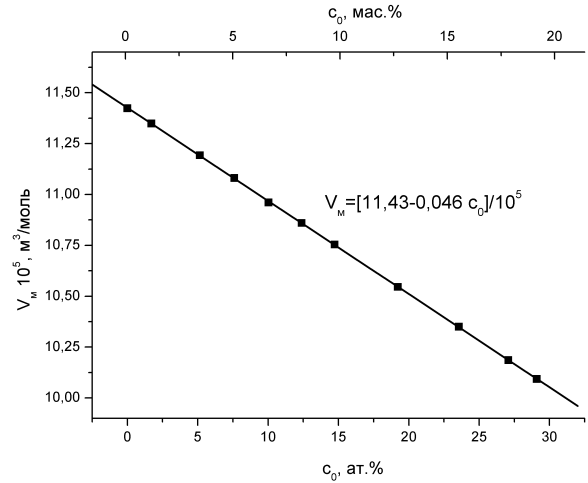


Рис. 6. Залежність молярного об'єму сплавів Pb-Sn від концентрації Sn.

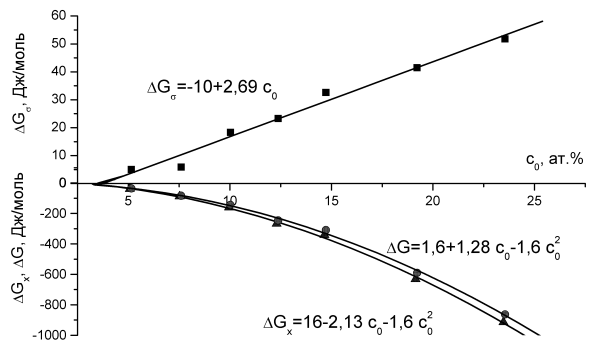


Рис. 7. Залежність ΔG_x (\blacktriangle), ΔG_σ (\blacksquare) і ΔG (\bullet) від концентрації Sn.

Величина σ для сплаву Pb-7 ат.%Sn за оцінкою [14] складає $0,125 \text{ Дж/м}^2$, а для сплаву Pb-9,87 ат.%Sn – $0,144 \text{ Дж/м}^2$ за 298 К [15]. Ймовірно, не буде великою помилкою припустити, що з підвищенням концентрації олова у сплавах Pb-Sn до границі розчинності у твердій фазі величина σ не дуже перевищить $0,15 \text{ Дж/м}^2$, позаяк для чистого олова за 496 К $\sigma = 0,164 \text{ Дж/м}^2$ [15]. У зв'язку з цим для розрахунку значень ΔG_σ з (6) за даними табл. 2 і 3 оберемо для усіх наших сплавів $\sigma = 0,135 \text{ Дж/м}^2$. Результати розрахунку ΔG_x , ΔG_σ і ΔG представлено у табл. 4 (Рис. 7).

Таблиця 3. Зміна a , Ω , V_M , μ та γ залежно від концентрації Sn.

№ сплаву	ат. %Sn	a , нм	$\Omega \cdot 10^2$, нм ³	$V_M \cdot 10^5$, м ³ /моль	μ , г/моль	γ , г/см ³
1	0	0,49389	3,0118	1,8137	207,20	11,424
2	1,71	0,49382	3,0106	1,8130	205,76	11,349
3	5,15	0,49359	3,0064	1,8104	202,64	11,193
4	7,60	0,49348	3,0043	1,8092	200,47	11,081
5	10,03	0,49339	3,0027	1,8082	198,20	10,961
6	12,38	0,49328	3,0007	1,8070	196,24	10,860
7	14,73	0,49314	2,9981	1,8055	194,16	10,754
8	19,22	0,49295	2,9947	1,8034	190,19	10,546
9	23,55	0,49269	2,9900	1,8006	186,36	10,350
10*	27,07	0,49254	2,9872	1,7990	183,24	10,186
11*	29,09	0,49244	2,9854	1,7978	181,45	10,093

* a розраховано із залежності a від c_0 .

Таблиця 4. Термодинамічні параметри коміркового розпаду сплавів Pb-Sn, а також M та s .

x_0	$-\Delta G_x$ Дж/ моль	ΔG_σ Дж/ моль	$-\Delta G$ Дж/ моль	$M \cdot 10^{10}$, м моль/ (с Дж)	$\lambda D_b \cdot 10^{21}$, м ³ /с (3)	$s \lambda D_b \cdot 10^{21}$, м ³ /с (5)	s
0,0515	40,7	1,7	39,0	1,8137	0,14	4,36	31,37
0,0760	89,5	2,2	87,3	1,8130	0,45	6,23	13,94
0,1003	162,0	8,2	153,8	1,8104	1,00	7,92	7,92
0,1238	269,0	13,0	256,0	1,8092	3,18	15,10	4,75
0,1473	342,3	18,9	323,4	1,8082	4,97	18,70	3,76
0,1922	631,8	32,2	599,6	1,8070	20,89	42,40	2,03
0,2355	915,0	47,0	868,0	1,8055	66,25	90,10	1,36

З врахуванням сумарної зміни хімічної вільної енергії ΔG_x і поверхневої вільної енергії на поверхні розмежування фаз ΔG_σ

$$-\Delta G = -\Delta G_x + \Delta G_\sigma \quad (7)$$

можна записати [25]

$$v = -\frac{8\Delta G_s \lambda D_b}{RTl^2} \quad (8)$$

де s – сегрегаційний фактор, R – газова стала, T – абсолютна температура.

Підставивши значення ΔG (табл. 4), v і l (табл. 2) у рівняння (8) отримаємо величини $s \lambda D_b$ (див. табл. 4). Різниця між $s \lambda D_b$ і наведеними у тій же таблиці значеннями λD_b дає величину сегрегаційного фактора

s , який, як видно з табл. 4 (Рис. 8), спадає з підвищенням пересичення сплаву.

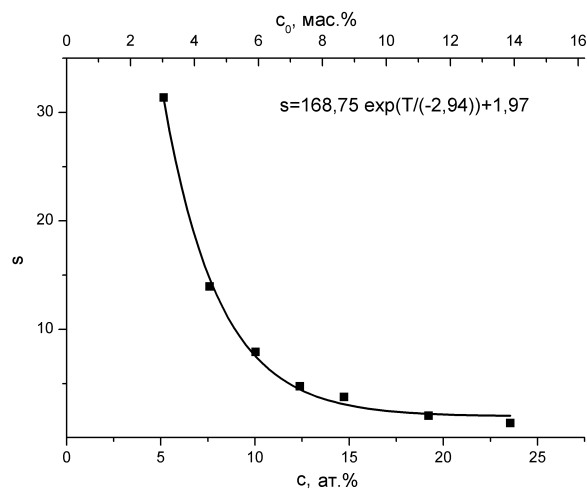


Рис. 8. Залежність сегрегаційного фактора від концентрації Sn.

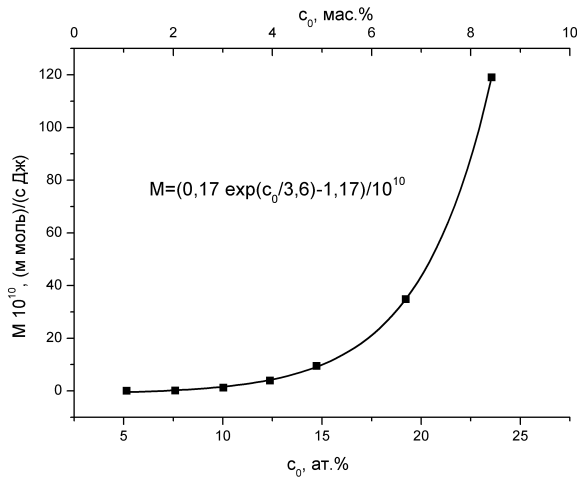


Рис. 9. Залежність рухливості меж зерен у сплавах Pb-Sn від концентрації Sn.

У табл. 4 наведено значення важливо-го кінетичного параметра несталоплинного розпаду рухливості межі зерна M (Рис. 9), розраховані за співвідношенням [24]

$$M = -\frac{v}{\Delta G}. \quad (9)$$

У табл. 4 наведено також значення атомного об'єму; молярної маси; питомої маси (Рис. 10).

Таким чином, визначено параметри гратниці практично для усього концентраційного інтервалу існування гомогенних пересичених твердих розчинів олова у свинцю. Розпад цих твердих розчинів відбувається мінімум у дві стадії, а у дея-

ких сплавах спостерігається і третя стадія. Ступінь розпаду пересичених твердих розчинів залежить від початкового пересичення.

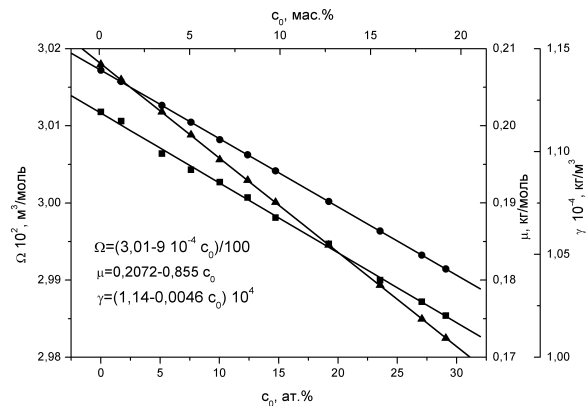


Рис. 10. Залежність атомного об'єму (■), молярної маси (●), питомої маси (▲) сплавів Pb-Sn від концентрації Sn.

Визначено та узагальнено дані кінетичних параметрів досліджуваних сплавів, а саме: швидкість міграції фронту коміркової реакції, міжплатівкову відстань; а також коефіцієнт дифузії Sn рухомою межею зерна.

Розраховано сумарну зміну хімічної вільної енергії, поверхневої вільної енергії на поверхні розмежування фаз та вільної енергії внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину.

Одержано величини сегрегаційного фактора, що спадає з ростом пересичення твердого розчину.

Література

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник Т. 3. Кн. 1. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева (Машиностроение, Москва, 2003).
2. Л.Н.Лариков, О.А.Шматко, Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов (Наукова думка, Киев, 1976).
3. W.Richardson, H.Vance White, B.H.Weaver, Phys. Rev. 61(11-12), 728 (1942).
4. С.Tyzack, G.V.Raynor, Acta Cryst. 7(6-7), 505 (1954).
5. Wm.C.Phebus, F.C.Blake, Phys.Rev. 25(1), 107 (1925).
6. Н.И.Афанасьев, Т.Ф.Елсукова, ФММ 53(2), 341 (1982).
7. W.B.Pearson, A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys (Pergamon Press, London, 1958).
8. W.B.Pearson, Handbook of lattice parameters, V. 2 (Pergamon Press, London, 1967).
9. О.М.Барабаш, Ю.Н.Коваль, Структура и свойства металлов и сплавов. Кри-

- сталлическая структура металлов и сплавов (Наукова думка, Киев, 1986).
10. D.Turnbull, H.N.Treafis, *Acta Met.* 3(1), 43 (1955).
 11. Р.Ванатабе, Ніхон кіндзоку гаккай кайхо. *Bull. Japan Inst. Metals* 6, 435 (1967).
 12. Р.Нодзато, Ніхон кіндзоку гаккайсі. *J. Jap. Inst. Metals* 19(12), 740 (1955).
 13. Y.C.Liu, H.I.Aaronson, *Acta Met.* 16(11), 1343 (1968).
 14. I.Manna, P.K.Bala, K.Ray, S.K.Pabi, *Zs. Metallkde.* 86(6), 401 (1995).
 15. Ю.М.Коваль, А.М.Безуглий, М.І.Дідик, Н.В.Зайцева, О.А.Шматко, *Доповіді НАН України* 2, 102 (2004).
 16. Р.Нодзато, Ніхон кіндзоку гаккайсі. *J. Jap. Inst. Metals* 20(6), 351 (1956).
 17. G.R.Speich, *Trans. AIME* 227(3), 754 (1963).
 18. R.A.Fournelle, *Acta Met.* 27(7), 1135 (1979).
 19. R.A.Fournelle, *Acta Met.* 27(7), 1147 (1979).
 20. H.Tsubakino, *Mater. Sci. Lett.* 1(7), 306 (1982).
 21. K.Detert, H.Pohl, *Zs. Metallkde.* 57(2), 130 (1966).
 22. M.Masamichi, O.Yoshikiyo, *Trans. Jap. Inst. Metals* 25(9), 603 (1984).
 23. Y.J.Aaronson, Y.C.Liu, *Scr. Met.* 2(1), 1 (1968).
 24. J.W.Cahn, *Acta Met.* 7(1), 18 (1959).
 25. J.Petermann, E.Hornbogen, *Zs. Metallkde.* 59(11), 814 (1968).

KINETIC AND THERMODYNAMIC PRECIPITATION PARAMETERS OF THE Pb – Sn SOLID SOLUTIONS

Yu.O.Bondarenko, N.F.Voronina, Yu.O.Lyashenko, O.A.Shmatko

G. V. Kurdumov Institute for Metal Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
Vernadsky Blvd. 36, Kyiv, 03142
e-mail: bondarenko@imp.kiev.ua

Staging of cellular precipitation of Pb-Sn supersaturated solid solutions almost in the whole interval of homogeneity has been analysed. Literary data and the data of the present work on kinetic and thermodynamic cellular precipitation parameters of these solid solutions were compared and generalized. It was found that the segregation coefficient decreases with the increase of the solid solution supersaturation. This coefficient determines the behaviour of impurity atoms at grain boundaries.