

УДК 621.785.78  
PACS number(s): 81.40.Cd

## КІНЕТИЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СТАРІННЯ СПЛАВІВ Co–W

**Ю. Бондаренко, А. Клімов, О. Шматко**

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

Досліджено кінетичні та термодинамічні параметри коміркового розпаду пересичених твердих розчинів у сплавах Co–W. Узагальнено дані кінетичних параметрів цього процесу: швидкості росту комірок ( $\nu$ ); міжплатівкової відстані ( $l$ ), концентрації збідненого твердого розчину  $c_c$  та рівноважної концентрації  $c_l$  для сплавів Co-7,24 ат.% W, Co-9,65 ат.% W та Co-13,00 ат.% W. Визначено рухливість межі зерна та температурний коефіцієнт швидкості процесу міграції фронту коміркової реакції. Розраховано термодинамічні параметри розпаду пересичених твердих розчинів W в Co, а саме: зміну вільної енергії, зміну ентропії міграції межі зерна.

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

Відомо, що крім сплавів системи Pb-Sn лише сплави Co-W старіють суто за комірковим механізмом [1]. Тому вони є вельми зручним об'єктом дослідження кінетичних і термодинамічних параметрів коміркового розпаду пересичених твердих розчинів за відсутності небажаних впливів старіння за іншими механізмами. Кінетичними параметрами цього процесу є: швидкість росту комірок або ж швидкість міграції фронту коміркової реакції ( $\nu$ ); відстань між платівками фази випадання, що чергуються у комірці з платівками збідненого твердого розчину ( $l$ ), концентрація якого  $c_c$  зазвичай вища від рівноважної –  $c_l$  за даної температури.

Величина  $l$  є шириною шляху дифузії дефіцитних атомів до фронтальних торців платівок фази випадання рухомою висококутовою межею зерна, що власне є фронтом комірки. Отже,  $\nu$  визначається величиною  $l$  та коефіцієнтом дифузії атомів розчиненого елемента фронтом комірки  $D_b$ . На цій підставі кінетичні рівняння, що описують ізотермічний ріст комірки, ґрунтуються (див., наприклад, [2]) на співвідношенні  $\nu \sim \frac{\lambda D_b}{l^2}$ , де  $\lambda = 0,5$  нм є товщиною фронту комірки.

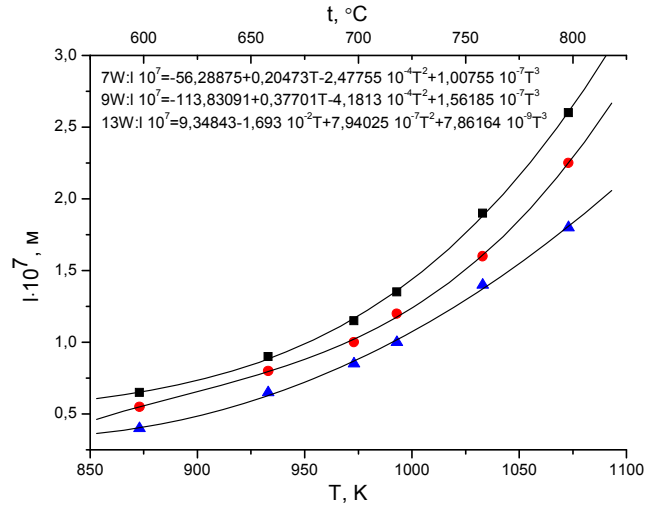


Рис. 1. Залежність міжплатівкової відстані від температури старіння (■ – 7W, ● – 9W, ▲ – 13W)

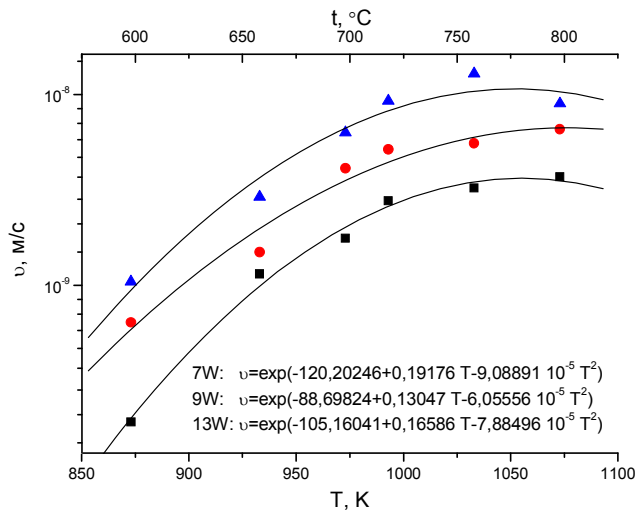


Рис. 2. Залежність швидкості росту комірки від температури старіння (■ – 7W, ● – 9W, ▲ – 13W)

На рис. 1–3 та в табл. 1 узагальнено дані з  $v$ ,  $l$ ,  $c_c$  та  $c_l$  [3] для сплавів Co-7,24, 9,65 та 13,00 ат.% W (надалі: 7W, 9W та 13W, відповідно).

Провідною рушійною силою росту комірки є ступінь пересичення твердого розчину, від якого залежить величина зміни вільної хімічної енергії системи  $\Delta G_x$ .

Цілковиту ж зміну вільної енергії внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину подають як

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

де зміна вільної енергії на поверхні розмежування фаз

$$\Delta G_\sigma = \frac{2\sigma V_M}{l}. \quad (2)$$

Таблиця 1

Концентрація W у збідненому твердому розчині комірки та його рівноважна концентрація, швидкість росту комірок та міжплатівкова відстань у сплавах Co-W

T, К	$c_c$ , ат.%	$c_l$ , ат.%	$v \cdot 10^9, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$			$l \cdot 10^7, \text{ м}$		
			7W	9W	13W	7W	9W	13W
873	2,03	0,68	0,3	0,87	1,45	0,65	0,55	0,4
933	2,3	1,08	1,6	2,1	4,2	0,9	0,8	0,65
973	2,9	1,34	2,5	6,0	9,4	1,15	1,0	0,85
993	3,2	1,49	4,0	7,6	14,0	1,35	1,2	1,0
1033	4,1	1,84	4,7	8,2	19,7	1,9	1,6	1,4
1073	4,6	2,18	5,4	9,8	13,5	2,6	2,25	1,8

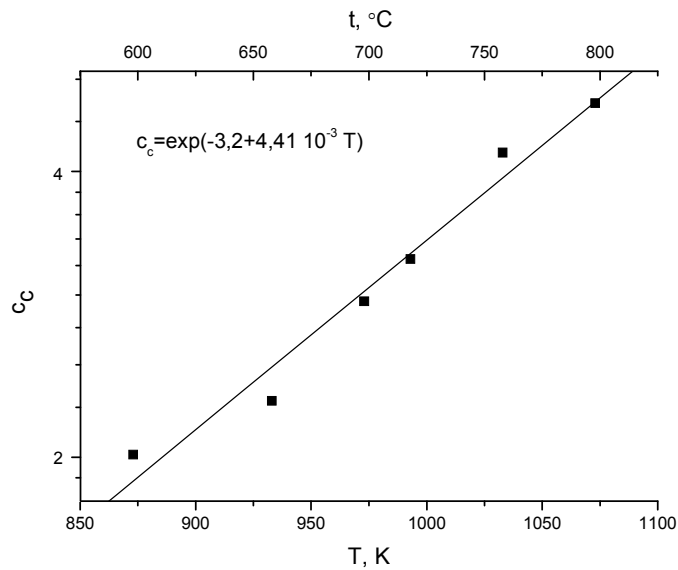


Рис. 3. Залежність концентрації збідненого твердого розчину в комірці від температури старіння

Тут  $\sigma$  – міжфазна поверхнева енергія на некогерентній межі, що для чистого Co становить  $0,65 \text{ Дж/м}^2$  [4]. Позаяк за легування  $\sigma$  зменшується для твердих розчинів W у Co прийнято значення  $\sigma = 0,4 \text{ Дж/м}^2$ ;  $V_M$  – молярний об'єм сплаву,

що для 7W сягає  $6,853 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ , для 9W –  $6,916 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  і для 13W –  $6,995 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

Застосовувавши закон Генрі до розчиненого елемента (W), а закон Рауля до розчинника (Co), отримаємо зміну вільної хімічної енергії системи внаслідок повного розпаду моля пересиченого твердого розчину за температури T:

$$\Delta G_x^0 = -RT \left[ x_0 \ln \frac{x_0}{x_l} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_l} \right]. \quad (3)$$

Тут  $x_0$  і  $x_l$  – відповідно атомні частки розчиненого елемента в пересиченому і рівноважному твердому розчинах за температури T.

З урахуванням неповного випадання з твердого розчину за коміркового розпаду зміну хімічної вільної енергії запишемо як [5]

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

де  $u = \frac{x_c - x_l}{x_0 - x_l}$ , а  $x_c$  – атомна частка елемента у збідненому твердому розчині комірки.

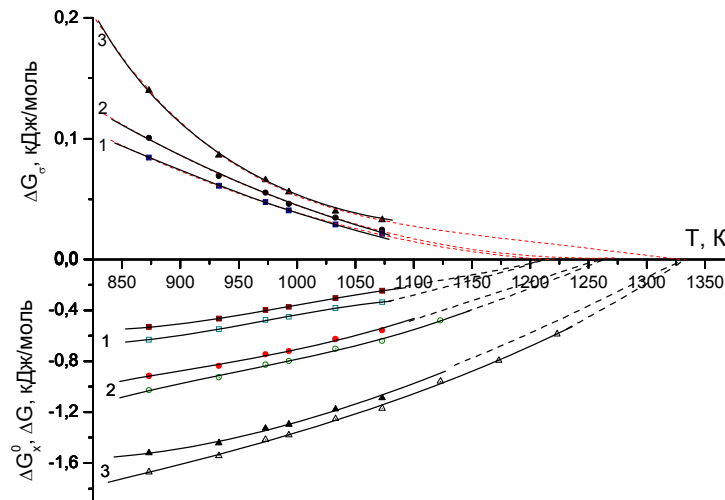


Рис. 4. Залежність зміни вільної хімічної енергії розчину, цілковитої зміни вільної енергії внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину та вільної енергії на поверхні розмежування фаз від температури старіння сплавів Co-W  $\Delta G_x^0$  ( $\Delta$ □),  $\Delta G$  ( $\blacktriangle$ ●■): 1 – 7W; 2 – 9W; 3 – 13W

На підставі даних табл. 1 за співвідношеннями (1–4) одержано значення  $\Delta G_x^0, \Delta G_\sigma, \Delta G$  (рис. 4).

За даними  $\Delta G$  (див. рис. 4) та  $\nu$  визначимо рухливість межі зерна у сплавах за співвідношенням [5]:

$$M = -\frac{\nu}{\Delta G} . \quad (5)$$

За одержаними  $M$  побудовано температурні залежності рухливості межі зерна, які наведено на рис. 5. Їх описують аналітичними виразами:

$$M = \exp\left(-8,58 - \frac{14,9}{RT \cdot 10^{-4}}\right), \quad \text{м/с} \times \text{моль/Дж} \quad \text{для } 7\text{W},$$

$$M = \exp\left(-11,82 - \frac{11,44}{RT \cdot 10^{-4}}\right), \quad \text{м/с} \times \text{моль/Дж} \quad \text{для } 9\text{W},$$

$$M = \exp\left(-12,156 - \frac{11,15}{RT \cdot 10^{-4}}\right), \quad \text{м/с} \times \text{моль/Дж} \quad \text{для } 13\text{W}.$$

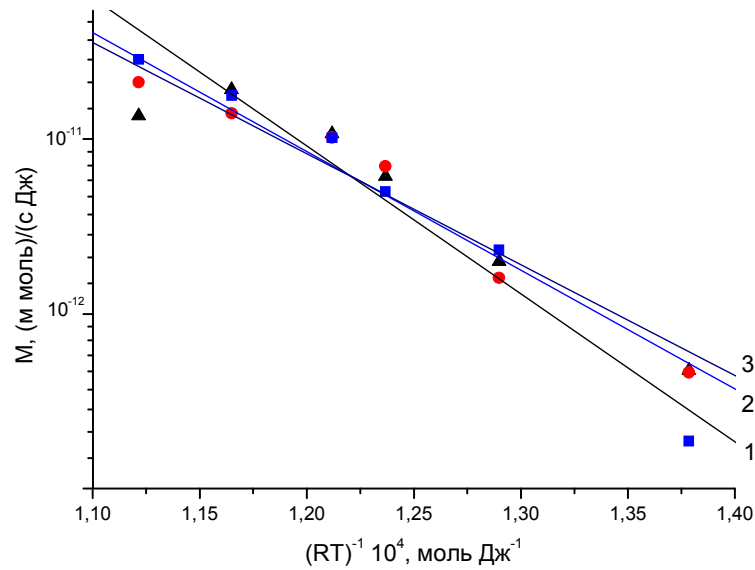


Рис. 5. Залежність рухливості межі зерна від температури старіння: 1 – 7W; 2 – 9W; 3 – 13W

З температурних залежностей  $M$  визначено температурні коефіцієнти швидкості процесу міграції фронту коміркової реакції  $E$ , що становить

$$157,14 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ для } 7\text{W}, \quad 113,64 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ для } 9\text{W}, \quad 102,86 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ для } 13\text{W}.$$

Беручи до уваги  $E$  та зміну ентропії міграції межі зерна  $\Delta S$ , маємо [6]:

$$M = \frac{a^2 V_M v_D}{\lambda RT} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

де  $a$  – значення параметра кристалічної ґратки загартованого сплаву (0,35705 нм для 7W, 0,35815 нм – 9W та 0,35951 нм – 13W, що відповідає даним [7]). Дані  $a$  подано для ГЦК ґратки [7, 8]).  $v_D = \frac{k\theta_D}{h}$  – частота Дебая;  $\theta_D$  – температура

Дебая (385 К для Co);  $k$  і  $h$  – відповідно сталі Больцмана та Планка.

Відповідно до (6)

$$\Delta S = \frac{R}{\ln(a^2 V_M v_D / (\lambda RT))} \left( \ln(M) + \frac{E}{RT} \ln\left(\frac{a^2 V_M v_D}{\lambda RT}\right) \right). \quad (7)$$

Обчисливши  $\Delta S$  одержимо зміну вільної енергії міграції межі як

$$\Delta F = E - RT - T\Delta S. \quad (8)$$

Таблиця 2

Рухливість межі зерна, зміни ентропії та вільної енергії міграції межі зерна у сплавах Co-W

	T, К	$M \cdot 10^{11}, \frac{\text{ммоль}}{\text{с Дж}}$	$\Delta S, \frac{\text{Дж}}{\text{К моль}}$	$-\Delta F, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
7W	873	0,045	197,96	22,93
	933	0,307	185,08	23,30
	973	0,567	177,72	23,87
	993	1,001	174,09	23,99
	1033	1,558	167,64	24,62
	1073	2,272	161,69	25,27
9W	873	0,078	147,80	22,64
	933	0,231	138,66	23,49
	973	0,741	132,87	23,73
	993	1,002	130,30	24,00
	1033	1,293	125,66	24,75
	1073	1,787	121,32	25,45
13W	873	0,081	135,45	22,65
	933	0,274	127,02	23,41
	973	0,667	121,88	23,81
	993	1,041	119,44	23,99
	1033	1,658	115,10	24,62
	1073	1,260	111,51	25,71

Обчислені значення  $M$ ,  $\Delta S$  та  $\Delta F$  подано в таблиці 2.

Отже, наведені у статті значення  $v$ ,  $l$ ,  $M$ , а також  $\Delta S$  та  $\Delta F$  є комплексом кінетичних та термодинамічних параметрів розпаду пересичених твердих розчинів W в Co, які є визначальними у формуванні комплексу властивостей сплавів, зокрема, міцності та корозійної стійкості [1, 9].

1. Лариков Л. Н., Шматко О. А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. К.: Наукова думка, 1976. 223 с.
2. Шматко О. А. Об отличительных особенностях ячеистого распада пересыщенных твердых растворов // *Металлофизика*. 1980. Т. 2. №2. С.97–105.
3. Шматко О. А. Закономерности кинетики ячеистого распада пересыщенных твердых растворов, влияние внешних воздействий на её параметры и свойства сплавов с ГЦК решёткой. К.: дис. ... д-ра технич. наук, 1987.
4. Gust W., Predel B., Mehra S. N. Die kinetik der feinlamellaren diskontinuierlichen Ausscheidung in Co-Mo-Mischkristallen // *Mat. Sci. and Eng.* 1975. Vol. 21. N 2. P. 131–138.
5. Cahn J. W. The kinetics of cellular segregation reactions // *Acta Met.* 1959. Vol. 7. N 1. P. 18–28.
6. Грабский М. В. Структура границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1972. 160 с.
7. Коваль Ю. М., Внукова Т. Д., Зайцева Н. В., Шматко О. А. Структура сплавів системи Co-W та інтерметалевої сполуки Co<sub>3</sub>W // *ДНАН України*. 2003. № 5. С. 97–100.
8. Voronina N. F., Ziemba P., Pawlowski A., Shmatko O. A. Morphology of the cellular precipitation in alloys Co-32 mass.% W and Co-32 mass.% W-1 mass.% C // *Met. Phys. Adv. Tech.*. 1999. Vol. 18. P. 391–401.
9. Лариков Л. Н., Мазанко В. Ф., Омеляненко В. В. и др. Жаростойкость сплавов системы кобальт-вольфрам // *Защита металлов*. 1976. № 6. С. 710–712.

#### KINETIC AND THERMODYNAMIC AGEING PARAMETERS OF THE Co – W SOLID SOLUTIONS

**Yu. Bondarenko, A. Klimov, O. Shmatko**

*G. V. Kurdumov Institute for Metal Physics NASU  
Department of diffusion processes  
Vernadsky Bl., 36, UA-03142 Kyiv, Ukraine  
e-mail: bondarenko@imp.kiev.ua*

Polycrystalline alloys Co-W age only by cellular mechanism and they are opportune object to investigation kinetic and thermodynamic parameters of cellular precipitation of supersaturated solid solutions in the absence of other aging mechanisms. Chemical energy, surface energy of phase boundaries, mobility, activation energy, entropy and free energy of grain boundary migration were investigated using kinetic parameters: width of a lamella, rate of growth, equilibrium concentration and cell concentration for Co-W alloys with 7,24; 9,65; 13,00 at.% W.

*Key words:* cellular precipitation, mobility, activation energy, entropy, free energy of grain boundary migration.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006  
Прийнята до друку 08.07.2008