

O. I. Yurkova, V. V. Cherniavskiy, Y. N. Romanenko

Structure and phase composition of high-entropy AlCuNiFeTi alloy resulted from mechanical alloying

Summary

Phase transformation and structural evolution at mechanical alloying of powdered equiatomic multicomponent Al – Cu – Ni – Fe – Ti system have been investigated using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. It was justified experimentally that mechanical alloying of AlCuNiFeTi powder mixture during 20 hours resulted in a single-phase nanocrystalline high-entropy alloy with a structure of BCC solid solution.

УДК 669.14.018.29

Локальні фазові рівноваги та кінетика екстектичного перетворення в бінарних сплавах

В. І. Мазур, доктор технічних наук, професор

П. І. Лобода, доктор технічних наук, член-кореспондент НАН України

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

На основі теорії термодинамічних потенціалів Гіббса та термодинаміки незворотних процесів розглянуто термодинамічні стимули, рушійну силу та мікроскопічну кінетику екстектичного перетворення в системах з прямим та ретроградним γ -солідусом. Виявлена особливість локального плавлення при переході до системи з ретроградним солідусом. Вказано на можливість технологічного використання цієї особливості.*

Трифазна рівновага в бінарних сплавах екстектичного типу зустрічається в системах з поліморфізмом одного з компонентів або з проміжною фазою, що плавиться конгруентно. Формально така рівновага описується формулою $\gamma \leftrightarrow \alpha + L$, де L – рідка, а γ та α – кристалічні фази. При екстектичному перетворенні в перебігу зниження температури первинна кристалічна γ -фаза плавиться з утворенням в рідині вторинної кристалічної α -фази: $\gamma \leftrightarrow \alpha + L$. Плавлення кристалічної фази при зменшенні температури є в деякій мірі екзотичним процесом і саме ця обставина, можливо, спонукала Ф. Райнза [1] назвати такий тип перетворення екстектичним (X-tectic).

Прикладом бінарної системи з трифазною рівновагою екстектичного типу може слугувати система Cu – Sn (рис. 1 а), в якій екстектична

*Публікується в порядку обговорення.

Фазові перетворення

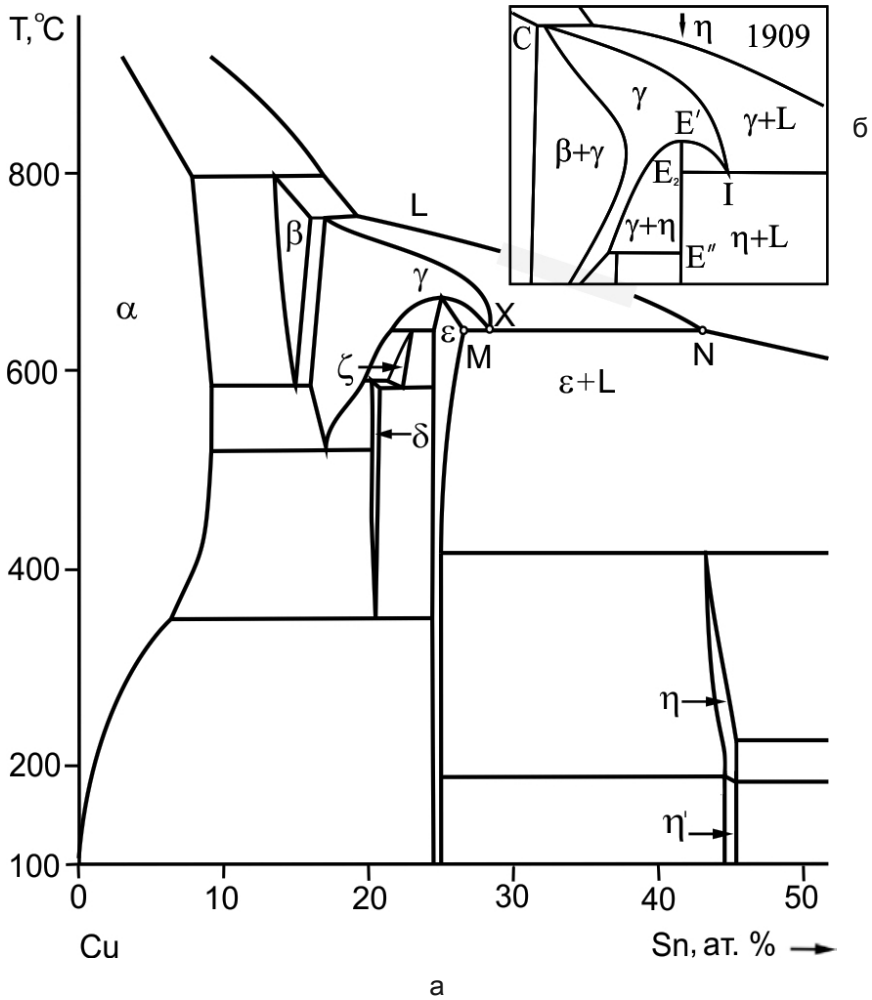


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг Cu – Sn (а) з ділянкою діаграми плавкості цієї ж системи (б) за даними [2] з авторським індицюванням фаз.

рівновага $\gamma \leftrightarrow \epsilon + L$ відбувається по лінії MN. Діаграму плавкості системи Cu – Sn почали досліджувати однією з перших завдяки великому практичному значенню розуміння генезису та закономірностей утворення евтектоїду $\alpha + \epsilon$ (бронзиту) в конструкційних бронзах. Незважаючи на достатню складність розташування фазових областей в інтервалі концентрацій 10 – 30 % Sn, як свідчить рис. 1 б, в цій системі вже в 1909 році була відома рівновага екстектичного типу. Але дані щодо термодинаміки фазових рівноваг екстектичного типу, рушійні сили екстектичного фазового перетворення та мікроскопічну кінетику процесу відсутні.

В рамках даної роботи дослідження термодинаміки фазових рівноваг проводили методом термодинамічних потенціалів Гіббса, рушійні сили фазових перетворень та мікроскопічну кінетику фазових перетворень виявляли методом термодинаміки незворотніх процесів (версія феноменології переносу [3]).

При цьому враховували, що кількісні дані діаграм плавкості, побудованих за даними термічного аналізу, відрізняються від даних діаграм фазових рівноваг на величину переохолодження, яке необхідно досягнути для початку фазового перетворення при даній технології (перегрів рідкої фази, час витримки, швидкість охолодження, чистота сплаву). Якісно ці два види діаграм можуть відрізнятися на одну чи декілька кристалічних фаз, які можуть утворюватись при даній технології як метастабільні.

Розглянемо сутність процесів, які відбуваються при повільному охолодженні сплаву екстектичного складу (рис. 2 а). При температурах вище точки ліквідус 1 сплав перебуває в однофазній рівновазі. Рідка фаза L термодинамічно стабільна. При зниженні температури до $T=T_1$ та подальшій витримці в сплаві встановлюється двофазна рівновага $\gamma \leftrightarrow L$. Згідно з теорією термодинамічних потенціалів Дж. Гіббса це означає рівність хімічних потенціалів $\mu = \partial G / \partial c$ одноіменних атомів компонентів в усіх рівноважних фазах, а саме: $\mu_A^\gamma = \mu_A^L$, $\mu_B^\gamma = \mu_B^L$. Графічно це візуалізується як рівність кутів нахилу дотичних до кривих ізобарно-ізотермного потенціалів обох фаз в точках рівноважних концентрацій цих фаз, або, іншими словами, в утворенні спільної дотичної до цих кривих (рис. 2 б). Але тверда γ -фаза ще не утворюється, тому що для її зародження немає термодинамічного стимулу.

При наступному пониженні температури до $T=T_2$ двофазна рівновага зберігається, але вже для фаз з рівноважною концентрацією c_2 та c_2' . Але рідка фаза все ще зберігає незмінну концентрацію c_1 і тому виявляється пересиченою відносно її рівноважного стану для T_2 на величину відрізка 22'. Це пересичення підвищує ізобарно-ізотермний потенціал рідкої фази на величину ΔG (рис. 2 в). Якщо ця величина більше, ніж деяка критична, що є необхідною для зародження кристалічної γ -фази, її зародження відбувається (рис. 3 а). Так утворюється міжфазна границя γ/L .

Згідно основного постулату термодинаміки незворотніх процесів, в неізотермічних умовах фазові рівноваги в системі можливі лише в малих об'ємах на фазових границях, причому чим більше швидкість зміни температури, тим менші об'єми, в яких встановлюється рівновага [2]. Це надає можливість, знаючи локальні рівноважні концентрації в певних точках системи в попередній та в даний момент часу, визначити величину та спрямованість градієнта концентрації, напрям дифузійних потоків атомів компонентів та характер фазових перетворень, які спричиняють ці локальні дифузійні потоки.

Якщо в рідкій фазі, яка у вихідному стані мала концентрацію c_1 , утворився зародок кристалічної γ -фази (рис. 3 а), рівноважна локальна концентрація рідини на границі γ/L (згідно рис. 2 а) складає c_2' . Оскільки $c_2' > c_1$, виникає дифузійний потік атомів В від границі γ/L в глибину рідкої фази та атомів А – в зворотному напрямку. Пересичення рідини атомами А зміщує фігуративну точку ліворуч, це означає перехід системи на границі з рідкого в двофазний $L+\gamma$ стан, тобто термодинамічно стимулюється ріст γ -фази.

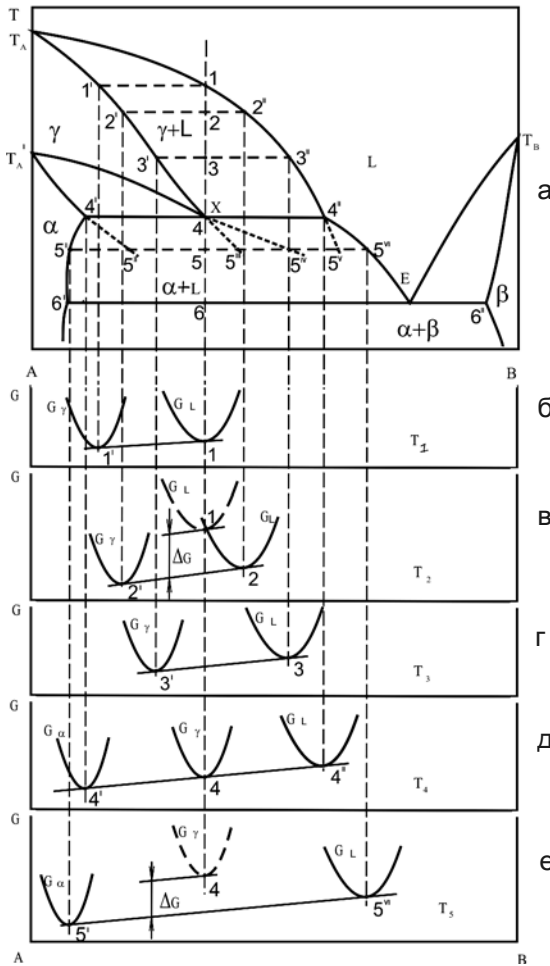


Рис. 2. Діаграма фазових рівноваг екстектичного типу та зміщення кривих ізобарно-ізотермного потенціалу фаз при різних температурах сплаву.

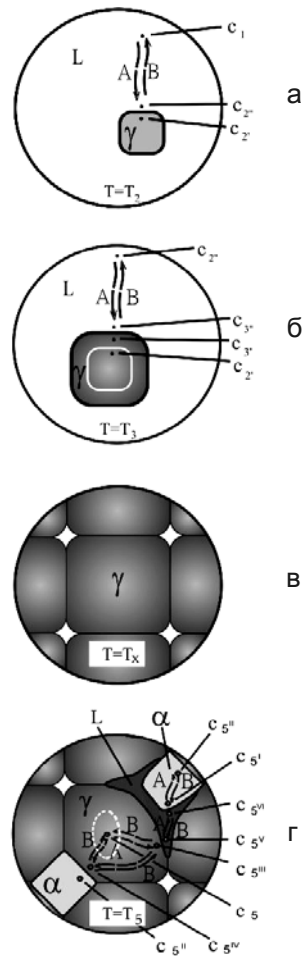


Рис. 3. Локальні дифузійні потоки атомів компонентів та мікроскопічна кінетика фазових перетворень: білий овал (г) символізує локальне плавлення γ -фази.

При незмінній температурі T_2 ріст γ -фази буде тривати до вирівнювання концентрації рідкої фази і встановлення співвідношення мас фаз згідно правила важеля.

При подальшому зниженні температури до $T=T_3$ $c_{3'} > c_{2'}$ (рис. 3 б), тобто напрям дифузійного потоку не змінюється і зріст γ -фази продовжується. При цій же температурі двофазна рівновага $L \leftrightarrow \gamma$ встановлюється для цих фаз з локальними концентраціями $c_{3'}$ та $c_{2'}$ відповідно (рис. 2 г).

Таким чином термодинамічним стимулом зародження та росту γ -фази в рідині є ΔG – зменшення ізобарно-ізотермного потенціалу системи в двофазному $L + \gamma$ стані в порівнянні з однофазним L -станом (рис. 2 в). Рушійною силою $L \rightarrow \gamma$ перетворення є нерівність хімічних потенціалів

атомів даного сорту в рідині на фазовій границі і в глибині фази, а значить і нерівність локальних рівноважних концентрацій і спричинені цим дифузійні потоки атомів компонентів.

При подальшому охолодженні сплаву згідно правила важеля відносна кількість γ -фази зростає, а рідини зменшується, так що при $T=T_4$, якщо сплав охолоджується з невеликою швидкістю, кількість кристалічної фази сягає майже 100 % (рис. 3 в).

При досягненні температури $T=T_4$ всією системою або на міжфазних границях встановлюється трифазна рівновага екстектичного типу $\gamma_{c_4} \leftrightarrow \alpha_{c_4} + L_{c_4}$. При цьому $\mu_A^\gamma = \mu_A^\alpha = \mu_A^L$, $\mu_B^\gamma = \mu_B^\alpha = \mu_B^L$, що графічно виражається в утворенні спільної дотичної до кривих ізобарно-ізотермного потенціалу всіх трьох фаз (рис. 2 д). Але низькотемпературна α -фаза відсутня, тому що для її утворення поки немає термодинамічного стимулу. Цей стимул ΔG з'являється при переохолодженні сплаву на величину $\Delta T=T_4-T_5$, достатню для зародження α -фази (рис. 2 е). За цих умов ΔG характеризує енергетичний вигреш системи, що має фазовий склад $\alpha_{c_5^I} + L_{c_5^{VI}}$ в порівнянні зі складом $\gamma_{c_4} + L_{c_5^{VI}}$ або $\alpha_{c_5^I} + \gamma_{c_4}$.

Зародження α -фази може відбуватися або в залишковій рідкій фазі, що не встигла затвердіти внаслідок достатньо швидкого охолодження, або на границі γ/γ , що є межою стику сусідніх дендритних гілок. Перший варіант є вірогідний тому що залишкова рідка фаза, маючи на границі L/γ локальний рівноважний склад c_5^V , виявляється пересиченою відносно рівноважного стану $\alpha_{c_5^I} \leftrightarrow L_{c_5^{VI}}$ на величину 5^V-5^{VI} . Якщо охолодження було досить повільне і рідка фаза повністю перетворилась в γ -фазу, то концентрація її на γ/γ границі становить c_5 і вона пересичена компонентом А на величину $5^{III}-5^{IV}$ відносно рівноважного стану $\alpha_{c_5^I} \leftrightarrow \gamma_{c_5^{VI}}$.

Зародження α -фази в присутності рідкої та γ -фази утворює три типи міжфазних границь: α/γ , α/L та L/γ . Це обумовлює виникнення трьох пар локальних рівноважних концентрацій для кожної з фаз (рис. 3 г). Разом з тим в материнській γ -фазі на певній відстані від фазових границь зберігається концентрація c_4 , що була рівноважною для попереднього стану.

Таким чином екстектичне перетворення реалізується за рахунок дифузійних потоків, які виникли внаслідок нерівності хімічних потенціалів і як наслідок – нерівності концентрацій атомів компонентів в кожній фазі на різних фазових границях, причому напрямок локальних дифузійних потоків обумовлений знаком концентраційної нерівності (рис. 3 г).

Так залишкова рідина між дендритними гілками γ -фази (рис. 3 г, знизу праворуч) з концентрацією c_5^V пересичена компонентом А відносно рівноваги $\alpha \leftrightarrow L$ на величину 5^V-5^{VI} і тому тут вірогідне зародження α -фази (рис. 3 г, знизу ліворуч). Локальна рівноважна концентрація γ -фази на границі γ/α становить c_5^{IV} , а на границі γ/L – c_5^{III} . Нерівність локальних концентрацій компонентів А і В спричиняє виникнення трьох пар дифузійних потоків компонента В: від γ/α до γ/L границі та від границь

γ/α і γ/L до центру γ -зерна. Підвищення концентрації компонента В в середині γ -зерна зміщує фігуративну точку правіше точки 5^{III} в фазову область $\gamma+L$ (рис. 2 а), що стимулює локальне плавлення γ -фази (локалізація плавлення на рис. 3 г показана білим овалом). З іншого боку дифузія атомів А до γ/α границі від центра γ -зерна та від границі γ/L пересичує тут γ -фазу компонентом А, зміщує фігуративну точку ліворуч та стимулює $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, тобто локальний ріст α -фази. В рідкому прошарку, що утворився між γ та α -фазами (рис. 3 г, зверху праворуч), атоми компонента А відводяться від γ/L до L/α границі, що пересичує рідину атомами А на L/α границі і стимулює ріст α -фази. З іншого боку пересичення γ та рідкої фаз компонентом В на спільній границі зміщує фігуративну точку праворуч, що призводить до локального плавлення γ -зерна. В результаті при ізотермічній витримці при $T=T_5$ утворюється двофазна $L+\alpha$ структура зі співвідношенням мас фаз $(m_L/m_\alpha)=(5^I5/55^{VI})$. При охолодженні сплаву до T_6 кількість α -фази зростає, так що $(m_L/m_\alpha)=(6^I6/6E)$.

При T_6 настає трифазна $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ рівновага евтектичного типу (рис. 2 а).

В системі з ретроградним γ -солідусом (рис. 4) кінетика фазових перетворень дещо інша. По-перше, кінець кристалізації γ -фази при повільному охолодженні настає при T_k , так що температурний інтервал її стабільності становить $T_k T_x$. По друге, в інтервалі переохолодження зворотній нахил екстрапольованої гілки γ -солідусу різко зменшує локальну рівноважну концентрацію γ -фази на γ/L границі – c_5^III . Це спричиняє якісну зміну картини дифузійних потоків в γ -фазі, а саме: переважаюча дифузія атомів компонента В тепер спрямована до границі γ/L , що з причин, які обговорювали вище, інтенсифікує локальне плавлення γ -фази на γ/L границі (на рис. 4 а показано білим пунктиром). В той же час

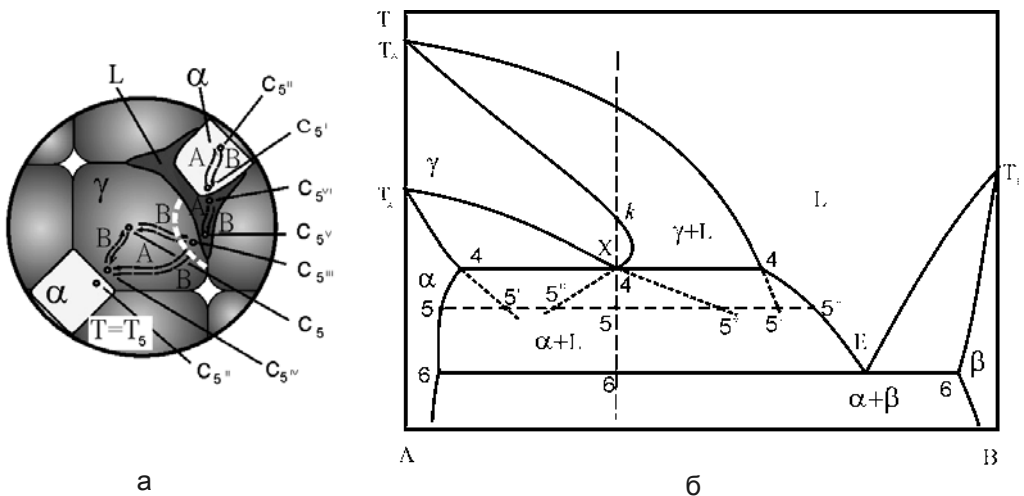


Рис. 4. Зміна напрямку дифузійних потоків в γ -фазі (а) в системі з ретроградним γ -солідусом (б). Пунктиром вказано локальне плавлення γ -фази внаслідок локального збагачення її компонентом В.

плавлення γ -фази в центрі зерна є малоімовірно внаслідок слабкого збагачення його атомами В.

Показана особливість кінетики екстектичного перетворення в системі з ретроградним γ -солідусом, що виявляється в інтенсифікації зернограничного плавлення γ -фази і відносній стабілізації центра γ -зерна. Може бути корисною при розробці технології лиття з використанням напіврідкої маси, де явище коалесценції частинок твердої γ -фази і розділення твердої та рідкої фаз по щільності в перебігу ізотермічної витримки становить суттєву проблему.

Література

1. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. – М: Металлургиздат, 1960. – 376 с.
2. Витторф Н.М. Теория сплавов в применении к металлическим системам. – Санкт-Петербург: Эрлих, 1909. – 443 с.
3. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1976. – 447 с.

Одержано 22.12.14

В. И. Мазур, П. И. Лобода

Локальные фазовые равновесия и микроскопическая кинетика экстектического превращения в бинарных сплавах

Резюме

На основе теории термодинамических потенциалов Гиббса и термодинамики необратимых процессов рассмотрены термодинамические стимулы, движущая сила и микроскопическая кинетика экстектического превращения в системах с прямым и ретроградным γ -солідусом. Выявлена особенность локального плавления в системе с ретроградным солідусом. Указана возможность технологического использования этой особенности.

V. I. Mazur, P. I. Loboda

Local phase equilibria and microscopic kinetics of ekstectic transformation in binary alloys

Summary

On the basis of Gibbs thermodynamic potential theory and thermodynamics of irreversible of processes the thermodynamic stimulus, driving force and microscopic kinetics of ekstectic transformation have been analized for systems both with direct and retrograde γ -solidus. The feature of local melting in system with retrograde solidus has been revealed. Possibility of technological use of this feature has been specified.