

ментальний стоп відповідає вимогам ТУ 108.1119-82, ТУ 481.981.6.00009 та паспорту на стоп ЗМІ-3У і може бути використаний, як більш дешевий замітник базового стопу, за рахунок зниження коштовності легувального елемента (вольфраму), що веде до зниження собівартості.

Перелік посилань

1. Суперсплавы II : Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок : в 2 кн. / [под. ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля] ; пер. з англ. Р. В. Шалин. – М. : Metallurgiya, 1995. – Кн. 1. – 1995. – 384 с.
2. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технологии, покрытия) / Е. Н. Каблов. – М. : МИСИС, 2001. – 632 с.
3. Глотка О. А. Дослідження важкотопкого брукхту, що містить вольфрам / О.А.Глотка, А. Д. Коваль, Л. П. Степанова // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 1. – С. 17–20.
4. Глотка О. А. Виготовлення Ni-W лігатури для легування стопів на основі нікелю / О. А. Глотка, А. Д. Коваль // Вісник двигунобудування. – 2008. – № 1. – С. 139–142.
5. Паспорт на сплав ЗМІ-3У [директор по НР Гамов Н. С., научный руководитель работ Коваль А. Д., ответственный исполнитель работ Андриенко А. Г.]. – Запорожье : Запорожский государственный технический университет, 1995. – 46 с.

Одержано 26.01.2010

O. A. Glotka, A. D. Koval, Yu. N. Vnukov

RESEARCH OF INFLUENCE OF REFRACTORY CROW-BAR ALLOYING ON A STRUCTURE AND PROPERTIES OF NICKEL SUPERALLOY

Рассмотрено влияние тугоплавкого лома, который содержит вольфрам, на микроструктуру и свойства жаропрочного никелевого сплава ЗМІ-3У (ХН64ВМКЮТЛ) до и после длительного теплового воздействия. Установлено, что структура и свойства почти не отличаются от базового сплава.

Ключевые слова: жаропрочный сплав, тугоплавкий лом, структура, свойства, распределение легирующих элементов.

The influence of refractory crow-bar which contains tungsten on microstructure and properties of nickel-base superalloy ZMI-3U (XN64VMKYUTL) before and after long thermal effect is considered. It was found that a structure and properties have no difference from base alloy.

Key words: superalloy, refractory crow-bar, structure, properties, distribution of alloying elements.

УДК 669.14.018

Д-р техн. наук В. Е. Ольшанецкий

Национальный технический университет, г. Запорожье

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ПОГРАНИЧНОЙ АДсорБЦИИ КРУПНОРАЗМЕРНЫХ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Рассматриваются особенности перераспределения примесных атомов с большим размерным фактором между объемом и межзеренными границами однокомпонентной металлической матрицы. С использованием термодинамических представлений сделана попытка объяснить экстремальное изменение термодинамического потенциала границ зерен при их обогащении крупноразмерными атомами примесной добавки.

Ключевые слова: адсорбция, химический потенциал, термодинамический потенциал.

Рассмотренное ранее аномальное изменение зернограничной энергии при микролегировании лантаноидами высокочистых рения и железа, а также их сплавов свидетельствует, что пограничная адсорбция ато-

мов РЗМ (а также иттрия) (атомы с большим размерным фактором) не подчиняется адсорбционной изо-терме Гиббса. Это, естественно, не укладывается в рамки общепринятых представлений, поскольку счи-

тается, что положительная физическая адсорбция элементов (накопление определенного вещества на границе) всегда должна приводить к снижению зернограничной энергии. Описанные в литературе отклонения от этого правила например служат скорее исключением, а не новой информацией, так как авторы многих работ признают, что подобного рода результаты не могут найти сколько-нибудь разумных объяснений с позиции основных положений существующей теории зернограничных явлений и скорее всего связаны с неверной постановкой экспериментов (т.е. являются по существу ошибочными).

Однако ссылка на существующий теоретический опыт не является достаточно правомерной, поскольку в упомянутой литературе детально рассмотрены преимущественно стандартные ситуации и не уделено достаточно серьезного внимания различным частностям, выпадающим из рамок традиционного подхода.

Нами как раз и предпринята попытка несколько шире взглянуть на термодинамический аспект адсорбционных явлений и соответственно расширить пределы толкования самого понятия положительной адсорбции (с точки зрения ее связи с характером изменения зернограничной энергии).

Обычно граничную область, разделяющую зерна матричной фазы, рассматривают как самостоятельный термодинамический объект (гиббсову фазу) с переменным числом границ. Используя различные формы записи полного дифференциала термодинамического потенциала (свободной энергии Гиббса) можно путем проведения замены переменных (преобразование Лежандра) или осуществления минимизации этого потенциала легко получить уравнение Гиббса для адсорбции в виде

$$\Gamma_i = \frac{d\gamma}{d\mu_i} = -\frac{c_i}{kT} \frac{d\gamma}{dc_i}, \quad (1)$$

где Γ_i – избыток концентрации (числа атомов) i -го компонента на межзеренной границе; γ – удельная зернограничная энергия; μ_i – парциальный химический потенциал i -го компонента; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

С помощью этого уравнения легко оценить характер перераспределения компонентов системы в результате изменения ими в том или ином направлении удельной межзеренной энергии (так, реализуемая возможность уменьшения γ за счет накопления примеси на границе ($d\gamma/dc_i < 0$) вызывает увеличение Γ_i , т.е. приводит к ее положительной адсорбции).

Однако описание изменений на межзеренной границе раздела в отрыве от того, что происходит в матричной фазе, не всегда способно правильно отображать общую термодинамическую ситуацию (например в случае, когда матрица – твердый раствор с положительной энергией смещения компонентов).

В связи с этим естественно постановка вопроса о границах применимости классического уравнения Гиббса для адсорбции, что позволяет предположить законность наблюдения в отдельных случаях аномалий пограничной адсорбции (по крайней мере, для отдельных компонентов металлических систем).

С позиции вышеизложенного несомненно правильнее проводить экстремизацию термодинамического потенциала всей термодинамической системы, а не потенциала одной лишь границы раздела, как это обычно делают при феноменологическом описании пограничных явлений. Продуктивность такого подхода продемонстрируем на примере бинарной гомогенной системы с внутренней границей раздела, что позволит максимально наглядно обозначить причины аномального поведения зернограничной энергии, например в бинарной системе никель (железо)-микродобавка лантаноида, при повышении концентрации последней.

Пусть в однофазной системе $A-B$ с внутренней границей раздела площадью S перераспределяется (за счет встречного потока вакансий) только растворимое вещество B (из объема матрицы в направлении границы). При этом, естественно, первоначальное содержание компонента-растворителя (A) на такой границе (и соответственно в объемной фазе) сохраняется все время неизменным.

Тогда для термодинамического потенциала (свободной энергии Гиббса) всей нашей системы будем иметь

$$G = G_S + G_V = \gamma S + \mu_B^S N_B^S + \mu_B^V (N_B - N_B^S) + G'. \quad (2)$$

Здесь G_S и G_V – термодинамические потенциалы внутренней границы раздела (метка « S ») и остальной (объемной) части системы (метка « V »); γ – удельная зернограничная энергия; N_B – общее количество атомов B в системе (N_B^S – избыток атомов этого типа на границе, $N - N_B^S$ – остаток атомов B в объеме системы);

$\mu_B^{S(V)}$ – эффективное значение парциального химического потенциала компонента B на границе (в объеме) гомогенной матрицы; G' – неменяющаяся (с учетом сделанных оговорок) часть общего термодинамического потенциала, связанная с компонентом системы A и его химическими потенциалами (примечание: эффективное значение термодинамического потенциала компонента B в нашем случае будет определяться разностью между его истинным значением и потенциалом вакансии).

При равновесии $dG = 0$ и, следовательно, после дифференцирования (2) будем иметь

$$\gamma dS + S d\gamma + N_B^S d\mu_B^S + (\mu_B^S - \mu_B^V) dN_B^S + (N_B - N_B^S) d\mu_B^V = 0. \quad (3)$$

В случае стабильного равновесия ($G = \min, S = \text{const}$ и $\mu_B^S = \mu_B^V$) из (3) следует соотношение

$$Sd\gamma + N_B^S d\mu_B^S + (N_B - N_B^S) d\mu_B^V = 0. \quad (4)$$

Поскольку в этом выражении член $(N_B - N_B^S) d\mu_B^V$ представляет собой величину второго порядка малости ($N_B \cong N_B^S$ из-за предположительного активного «ухода» атомов этого типа из объема матрицы на внутреннюю границу раздела), оно по сути совпадает с адсорбционным уравнением Гиббса в форме (1). Действительно из примерного равенства $Sd\gamma + N_B^S d\mu_B^S \cong 0$ (соотношение Гиббса-Дюгема) спра-

$$\text{зу получаем } \Gamma_B = \frac{N_B^S}{S} \cong - \frac{d\gamma}{d\mu_B^S}.$$

Практическая реализация подобной физической картины возможна, например, в случае, когда бинарная система содержит труднорастворимую примесь (компонент B) со сравнительно небольшим размерным фактором.

Однако, если система $A-B$ содержит такую же, но уже обладающую большим размерным фактором примесь, то из-за того, что $d\gamma$ всегда положительно, может возникнуть лишь кратковременное неустойчивое равновесие, при котором $G = \max, S = \text{const}$ и $\mu_B^V > \mu_B^S$ (причем, $\Delta\mu = \mu_B^V - \mu_B^S \cong \text{const}$). Причиной сохранения неравенства парциальных химических потенциалов компонента B в объемной и граничной фазах служит то обстоятельство, что энергия смешения обоих

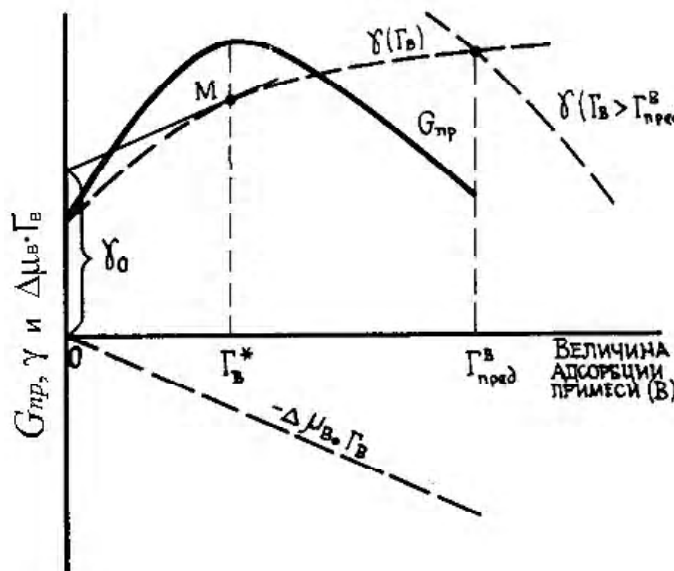


Рис. 1. Экстремальный характер изменения приведенного значения термодинамического потенциала (схема) системы металл-труднорастворимая примесь при адсорбционном обогащении границы раздела растворимым компонентом (B); Γ_B^* – критическая величина адсорбции, $\Gamma_{пр}^B$ – предельная величина адсорбции, соответствующая «критической граничной концентрации» примеси

компонентов в таких случаях, как правило, положительна и, следовательно, концентрационная кривая термодинамического потенциала $G_V(c)$ имеет отрицательную кривизну (практически по всей длине оси составов). Для матричной фазы изменение μ_B^V сильно замедляется в районе точки перегиба указанной кривой, а изменение μ_B^S пограничной фазы – в области точки максимума аналогичной концентрационной зависимости. Отмеченный факт оказывает стабилизирующее влияние на величину разности этих потенциалов после «перекачки» значительного количества атомов вещества B на межзеренную границу.

Возвращаясь к равенству (3), нетрудно видеть, что в рассматриваемой ситуации оно переходит в линейное дифференциальное уравнение

$$d\Gamma_B = \frac{1}{\Delta\mu_B} d\gamma, \quad (5)$$

в котором

$$d\Gamma_B = \frac{dN_B^S}{S}.$$

Решение этого уравнения приводит к выражению для критической положительной адсорбции

$$\Gamma_B^* = \frac{1}{\Delta\mu_B} [\gamma(N_B^*) - \gamma_0], \quad (6)$$

(N_B^* – экстремальный граничный избыток компонента B ; γ_0 – некоторое начальное значение зернограничной энергии (см. рис. 1), определяемое линейной экстраполяцией части кривой в окрестности точки N_B^S). Здесь также, как и в предыдущем случае, принимается, что $(N_B - N_B^S) d\mu_B^V \cong 0$, поскольку снова закономерно реализуется примерное равенство общего числа атомов сорта B и числа этих же атомов на границе раздела (энтропийный остаток растворенного вещества в объемной части системы в рассматриваемом случае чрезвычайно мал).

Здесь: $G_{пр} = \frac{G - C^*}{S}$ (G – термодинамический потенциал системы, S – площадь границы раздела, C^* – константа); $\Delta\mu_B = \mu_B^V - \mu_B^S \cong \text{const}$ (μ_B^V и μ_B^S – слабо зависящие от концентрации химические потенциалы компонента B в объеме матрицы и на границе раздела). При $\Gamma_B = \Gamma_B^*$ $\mu_B^V = \mu_B^S + \left(\frac{d\gamma}{d\Gamma_B} \right)_{\Gamma_B^*}$ (см. соотношение (5)).

Возможность проявления системой состояния неустойчивого равновесия (пусть даже весьма кратковременного) по достижении критической величины адсорбции Γ_B^* (при постоянном повышении энергии γ) становится достаточно очевидным, если геометрически интерпретировать все переменные (по величине N_B^S) слагаемые выражения (2) (см. рис. 1):

$$G = \gamma S + N_B^S (\mu_B^S - \mu_B^V) + G' = S \left[\gamma (\Gamma_B) - \Gamma_B |\Delta\mu_B| + \frac{G'}{S} \right], \quad (7)$$

где G'/S – постоянная (независящая от N_B^S часть удельного термодинамического потенциала).

Накопление адсорбата на границе раздела при условии, что $\Gamma_B > \Gamma_B^*$ всегда ведет к уменьшению G , несмотря на продолжающийся рост поверхностной энергии γ . Однако реально такая адсорбция происходит лишь в случаях, когда $\Delta\mu_B$ достаточно велико, а $d^2\gamma/d\Gamma_B^2 < 0$ (отрицательная кривизна зависимости $\gamma(\Gamma_B)$ обусловлена постоянным исчерпыванием (занятием атомами примеси) центров адсорбции на границе раздела).

Это как раз и объясняет, почему в экспериментах с микролегированными металлами (Ni, Fe) высокой исходной чистоты всегда наблюдался рост зернограничной энергии при незначительном увеличении дозы микродобавки элемента с очень большим размерным фактором (любой лантаноид). В остальных случаях подобного рода (при положительной энергии смешения атомов растворителя и растворимого вещества, но сравнительно малом размерном факторе последнего) неустойчивое равновесие системы практически недостижимо, так как положительный избыток элемента адсорбата, возникший флуктуационным путем или

связанный с ее предысторией, будет обязательно вытеснен с границы раздела, поскольку величина этого избытка окажется ниже величины критической адсорбции (величина $\Delta\mu_B$ относительно мала).

Таким образом, при расширенном толковании положительной адсорбции растворенных элементов необходимо предусмотреть и возможное повышение зернограничной энергии (аномальный эффект), что представляет собой вполне нормальное физическое явление, поскольку с учетом определенных обстоятельств оно вполне укладывается в рамки термодинамических законов.

Перечень ссылок

1. Натапов Б. С. Влияние адсорбционной активности элементов на характер пограничного распределения избыточных фаз : тез. всесоюзной конф. по жаропрочным сплавам / Натапов Б. С., Ольшанецкий В. Е. – М., 1964.
2. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / Семенченко В. К. – М. : Госуд. изд. техн.-теорет. лит-ры, 1957. – 491 с.
3. Лариков Л. Н. В кн. : Физические основы прочности и пластичности металлов / Лариков Л. Н. – М. : Металлургиздат, 1963. – 255 с.
4. Степанова Л. П. Влияние примесных атомов на параметр решетки и энергию границ в никеле / Степанова Л. П., Ольшанецкий В. Е. // Физика процессов заживления макро- и микродефектов в кристаллах (Препринт ИМФ 78.9). – К. : Ин-т металлофизики АН УССР, 1978. – С. 15–16.
5. Базаров И. П. Термодинамика / Базаров И. П. – М. : Высш. шк., 1976. – 447 с.
6. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния / Свелин Р. А. – М. : Металлургия, 1968. – 314 с.
7. Ольшанецкий В. Е. О некоторых аномалиях пограничной адсорбции примесей с большим размерным фактором / Ольшанецкий В. Е. // Новые конструкционные стали и сплавы и методы их обработки для повышения надежности и долговечности изделий : тез. докладов III Всесоюз. научн.-техн. конф. 26-28 ноября 1986 г. – Запорожье, 1986. – С. 13–15.

Одержано 26.01.2009

V. E. Olshanetskiy

ANOMALOUS BOUNDARY ADSORPTION OF LARGE SIZE ADMIXTURE ATOMS IN ONE COMPONENT METALLIC MATRIX

Розглядаються особливості перерозподілу домішкових атомів з великим розмірним фактором між об'ємом і міжзеренними межами однокомпонентної металеві матриці. З використанням термодинамічних уявлень зроблено спробу пояснити екстремальну зміну термодинамічного потенціалу меж зерен при їх збагаченні крупнорозмірними атомами домішкової добавки.

Ключові слова: адсорбція, хімічний потенціал, термодинамічний потенціал.

The features of redistribution of admixture atoms with a large size factor between volume and grain boundaries of one-component metallic matrix are examined. Using the thermodynamics ideas the explanation of grain boundaries thermodynamical potential extreme change due to concentration by admixture addition with sized atoms is given.

Key words: adsorption, chemical potential, thermodynamical potential.