УПОРЯДОЧИВАЮЩИЕСЯ СПЛАВЫ: СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ПРОЧНОСТЬ

В. Г. ВАКС

Московский физико-технический институт, Долгопрудный Московской обл.

ORDERED ALLOYS: STRUCTURES, PHASE TRANSITIONS, STRENGTH

V. G. VAKS

Main ideas about the structure and phase transitions in ordered alloys are presented. A general Landau's theory of ordered phase transitions is described. The microstructure and strength properties of ordered alloys are illustrated using the Ni_3Al type superalloys as an example.

Излагаются основные представления о структуре и фазовых превращениях в упорядочивающихся сплавах. Описывается общая теория фазовых переходов упорядочения Л.Д. Ландау. Особенности микроструктуры и прочности упорядочивающихся сплавов иллюстрируются на примере суперсплавов типа Ni_3Al.

ВВЕДЕНИЕ

Человек использовал металлические сплавы еще в бронзовом и железном веках, когда люди научились выплавлять металлы. Тогда же началось и направленное изменение свойств этих сплавов методами подбора компонентов, а также закаливания и ковки, что на современном языке называется оптимизацией состава и термической или механической обработкой. В целом основные типы направленного воздействия на сплавы применяются и теперь, хотя тысячелетний опыт вместе с развитием физики и химии твердых тел неизмеримо расширили и обогатили данные методы. Среди различных материалов, используемых человеком, сплавы продолжают занимать одно из первых мест. При этом одним из наиболее распространенных методов получения материалов с особыми механическими, электрическими и другими свойствами является использование фазовых превращений (ФП) в сплавах, происходящих, например, при изменении температуры. Свойства сплавов определяются их структурой, как кристаллической, так и субмикроскопической. Последняя соответствует возможному наличию неоднородностей с размерами, значительно большими межатомных расстояний, – микроструктуре, определяемой размерами, формой и взаимным расположением частиц новых фаз, возникающих при ФП. Изменения этой микроструктуры (которые можно осуществлять фиксируя ту или иную стадию ФП, например, с помощью отжига или закаливания, то есть нагрева или охлаждения) могут радикально менять макроскопические свойства сплава, в частности его прочность и пластичность.

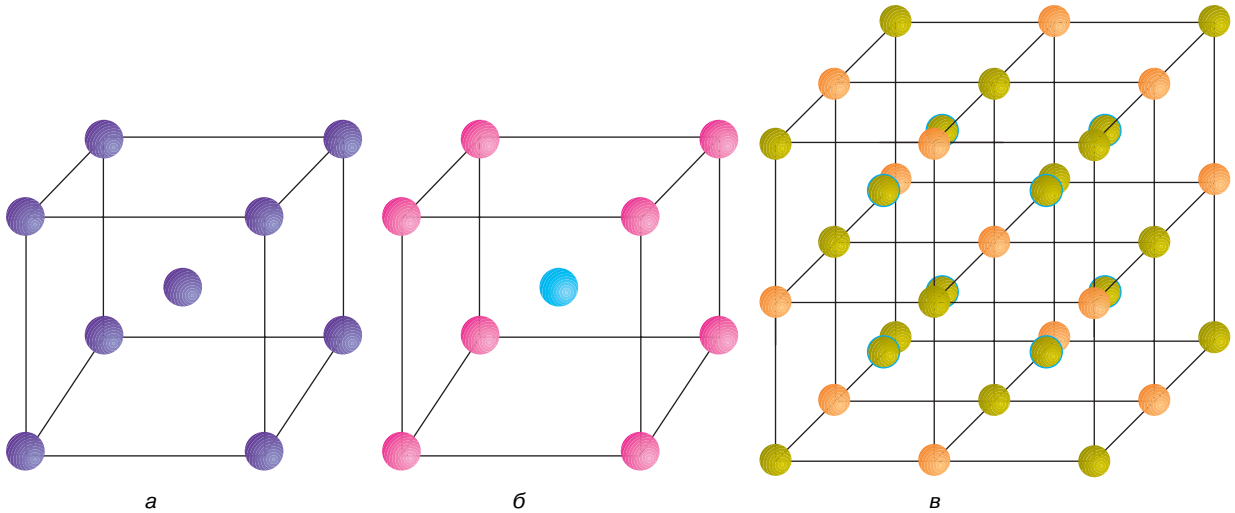
Во многих случаях фазовые превращения в сплавах можно рассматривать как результат перераспределения атомов по узлам некоторой кристаллической решетки, которая при превращении остается неизменной или только слабо искажается. Такие ФП принято называть диффузионными в отличие от так называемых мартенситных превращений, при которых меняется даже тип кристаллической решетки, например объемно-центрированная кубическая (ОЦК) решетка переходит в гранецентрированную кубическую (ГЦК) или гексагональ-

© Вакс В.Г., 1997

ную плотноупакованную (ГПУ). Возможны два типа диффузионных ФП в сплавах. Первому из них соответствует расслоение или распад однородного, то есть неупорядоченного твердого раствора на две такие же неупорядоченные фазы. При этом все атомные позиции (узлы кристаллической решетки) в пределах каждой из фаз, как исходной, так и конечных, являются эквивалентными, и фазы отличаются только составом, то есть атомной долей, или концентрацией компонентов, например концентрацией $c = c_A$ атомов сорта A в бинарном сплаве A_cB_{1-c}. Поскольку симметрия состояния при этих превращениях не меняется, то такие ФП аналогичны образованию жидкой и газообразной фаз при охлаждении однородного пара.

Однако для большинства реальных сплавов типичны ФП другого типа, называемые фазовыми переходами упорядочения, когда перераспределение атомов происходит в масштабах порядка межатомных расстояний и приводит к появлению упорядоченной фазы. В этой фазе атомные позиции становятся неэквивалентными для заполнения атомами разного сорта: кристаллическая решетка неупорядоченной фазы распадается на несколько подрешеток, в каждой из которых концентрация отличается от средней по сплаву, то есть каждая подрешетка обогащена по какому-то из компонентов относительно средней доли данного компонента в сплаве. В результате симметрия кристаллической решетки понижается, а размер ее элементарной ячейки (периодической структуры минимальных размеров) увеличивается. Это иллюстрируется на рис. 1, *а* и *б* на примере сплава CuZn. При высоких температурах T этот сплав имеет неупорядоченную ОЦК-структуру, показанную на рис. 1, *а*, в которой вероятности заполнения атомом Cu (или Zn) всех узлов одинаковы. Однако при понижении T ниже температуры упорядочения T_c вероятности заполнения атомом Cu двух подрешеток, соответствующих вершинам и центрам кубов на рис. 1, *б*, становятся разными, и в каждой упорядоченной области атомы Cu преимущественно заполняют либо одну, либо другую из этих подрешеток. Такие упорядоченные области принято называть антифазными доменами. В данном случае, очевидно, имеются два типа доменов, различающихся относительным сдвигом неэквивалентных подрешеток на вектор $\frac{1}{2}(a, a, a)$, где a – ребро куба элементарной ячейки; для упорядочений другого типа их может быть больше. Так, для упорядочения типа Ni_3Al в ГЦК-решетке возможны четыре типа антифазных доменов: показанный на рис. 2, *б* и три других, отличающихся от него смещением подрешетки алюминия на вектор $\frac{1}{2}(a, a, 0)$, $\frac{1}{2}(0, a, a)$ или $\frac{1}{2}(a, 0, a)$. Первоначальное распределение антифазных доменов (например, сразу после понижения температуры ниже T_c) возникает флуктуативно, а их дальнейшая эволюция определяется кинетикой ФП и иллюстрируется ниже на примере суперсплавов.

Идея о том, что в твердых растворах (сплавах) могут существовать явления упорядочения и упорядоченные фазы, впервые была высказана немецким химиком К. Таманом в 1919 году. Однако систематическое изучение этих явлений началось позже, в 20-е годы, и было связано с развитием и применением методов рентгеноструктурного анализа, открытого в 1912 году немецким физиком М. Лауэ. Основы статистических и термодинамических теорий упорядочивающихся сплавов были заложены в



а *б* *в*

Рис. 1. Примеры упорядочений в ОЦК решетке: *а* – неупорядоченная фаза с эквивалентными узлами, *б* – упорядочение типа CuZn, *в* – упорядочение типа Fe_3Al (атомы, находящиеся в центрах кубов, обведены голубым кружком)

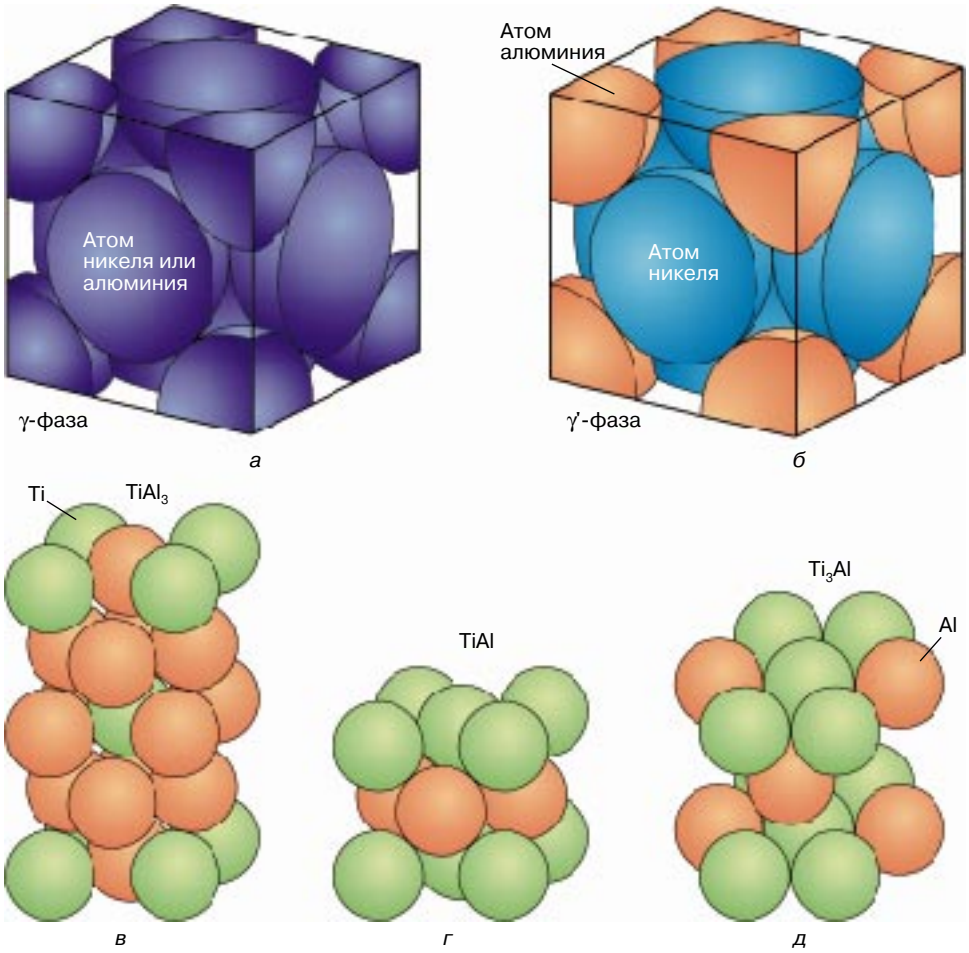


Рис. 2. Примеры упорядочений на основе ГЦК- или ГПУ-решетки: *а* – кубическая элементарная ячейка неупорядоченной ГЦК-фазы; *б–г* – упорядочения на основе ГЦК-решетки: *б* – структура Ni_3Al, *в* – структура $TiAl_3$ (зеленые шарики – атомы Ti), *г* – структура TiAl; *д* – упорядочение Ti_3Al на основе ГПУ-решетки (оранжевые шарики – атомы Al)

30-е годы работами английских физиков В.Л. Брэгга и Э.Дж. Вильямса, а также нашего соотечественника Л.Д. Ландау [1]. Ниже мы обсуждаем основные особенности структуры и свойств упорядочивающихся сплавов сравнительно с другими кристаллами.

1. УПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

К настоящему времени известно огромное число упорядочивающихся сплавов и их равновесных фазовых диаграмм концентрация–температура (c, T), то есть данных о том, в каких интервалах c и T то или иное состояние сплава является термодинамически устойчивым. Это состояние может быть однофазным, то есть соответствовать однородной упорядоченной или неупорядоченной фазе, а может быть двухфазным или многофазным, когда при данной температуре T равновесию соответствует сосуществование нескольких фаз с различными концентрациями, подобно равновесию насыщенного пара с жидкостью. Ниже мы приводим несколько примеров упорядоченных структур в сплавах и обсуждаем соответствующие фазовые диаграммы.

При упорядочении на основе ОЦК-решетки кроме простой структуры CuZn, показанной на рис. 1, *б*, возможно образование и более сложных фаз, например упорядочения типа Fe_3Al, показанного на рис. 1, *в*. В этой структуре атомы Fe (зеленые шарики) преимущественно занимают не только центры кубических ОЦК-ячеек, как в структуре CuZn, но и половину "вершинных" позиций. В реальных сплавах Fe–Al переход в эту фазу при понижении температуры от высоких T происходит в два этапа. Сначала, при более высоком $T = T_{c1}$, сплав переходит в фазу FeAl, упорядоченную по типу CuZn, а при более низком $T = T_{c2}$ происходит второй фазовый переход "доупорядочения" FeAl $\longrightarrow$ Fe_3Al.

Упорядочения в ГЦК-сплавах мы будем иллюстрировать на примере систем никель–алюминий и титан–алюминий, которые привлекают большой

интерес в связи с обсуждаемыми ниже приложениями. Структуры некоторых фаз этих сплавов показаны на рис. 2. Известно, что ГЦК-структура может рассматриваться как образованная плотнейшей упаковкой твердых шаров, это учтено при изображении структур на рис. 2. В действительности распределение электронной плотности атомов, конечно, не является жестко-сферическим, и в конденсированной среде оно деформируется. Для тетрагональных упорядоченных фаз на базе ГЦК-решетки эта нежесткость проявляется, в частности, в растяжении или сжатии вдоль тетрагональной оси (относительно идеальной ГЦК-упаковки). Так, в $TiAl_3$ (рис. 2, *в*) это растяжение достигает 12%, хотя в TiAl (рис. 2, *г*) оно мало и составляет доли процента. ГПУ-структура с идеальным отношением периодов вдоль вертикальной и горизонтальной осей $c/a = (8/3)^{1/2} = 1{,}633$ также может быть получена плотнейшей упаковкой твердых шаров. В структуре Ti_3Al (рис. 2, *д*), соответствующей упорядочению на основе ГПУ-решетки, значение c/a на 2% меньше идеального, то есть здесь структура несколько сжата относительно идеальной ГПУ.

Для фазовых диаграмм сплавов, упорядочивающихся в ГЦК- и ГПУ-решетках, характерно наличие широких интервалов концентраций c (при данном T), когда равновесие является двухфазным, например между неупорядоченной ГЦК- и упорядоченной по типу Ni_3Al фазами (для сплавов никель–алюминий эти фазы обозначают как γ и γ'). В то же время для упорядочений в ОЦК-решетке, показанных на рис. 1, двухфазные области либо весьма узки, либо вообще отсутствуют. Последнее означает, что при изменении температуры переход из неупорядоченной в упорядоченную фазу происходит непрерывно, то есть степень упорядоченности низкотемпературной фазы в точке перехода $T = T_c$ обращается в нуль. Такие непрерывные ФП, для которых не требуется и теплоты превращения, в термодинамике называют переходами *второго рода* в отличие от переходов *первого рода*, например перехода пар–жидкость, в котором плотность в точке перехода меняется скачком, а теплота перехода отлична от нуля. Общая теория фазовых переходов второго рода, связанных с изменением симметрии, обсуждается в разделе 2. Отмеченные выше возможность ФП второго рода для упорядочений в ОЦК-решетке и неизбежность двухфазных равновесий, то есть ФП первого рода, для упорядочений в ГЦК- или ГПУ-решетках следуют из этой теории.

Выше обсуждались сплавы замещения, в которых каждая атомная позиция занята тем или иным атомом. Существует также другой класс сплавов – сплавы внедрения. В этих сплавах неметаллические атомы относительно малых размеров, такие, как водород, бор, углерод, кислород и т.п., занимают часть межузельных позиций – пор внедрения в металлической решетке. При малых концентрациях x и высоких температурах T эти атомы распределены по порам беспорядочно, но с ростом x или понижением T взаимодействие внедренных атомов приводит к их упорядочению в подрешетке пор. Такие упорядочения характерны, например, для гидридов переходных металлов MeH_x, привлекающих интерес, в частности, в связи с проблемой хранения водорода в водородной энергетике. Упорядоченные структуры в сплавах внедрения обычно довольно сложны, и эти упорядочения резко влияют на свойства данных сплавов [2, 3].

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ

Общей физической причиной возникновения при изменении температуры T того или иного упорядочения (как в сплаве, так и в других системах: магнетиках, сегнетоэлектриках, жидких кристаллах и т.д.) является изменение с температурой T соотношения между вкладами энергии E и энтропии S в полную свободную энергию $F = E - TS$. Основным принципом статистической физики, вытекающим из второго закона термодинамики, является минимальность таких термодинамических потенциалов, как свободная энергия, в состоянии равновесия. Поэтому в равновесии F минимально относительно всех внутренних параметров системы, в частности относительно степени упорядоченности. Это соответствует возможно меньшим значениям E и возможно большим S. Энтропия S характеризует величину беспорядка, хаотичности в системе [1], и при переходе от неупорядоченной к упорядоченной структуре она уменьшается. В то же время энергия составляющих систему частиц, например атомов в сплаве, минимальна при их упорядоченном, а не хаотическом расположении. Так, если в бинарном сплаве A–B энергия взаимодействия V разных атомов, A и B, меньше, чем в среднем для одинаковых, A с A и B с B: $V_{AB} < \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB})$ (например, если разные атомы притягиваются друг к другу сильнее, чем одинаковые), то энергия упорядоченного сплава с расположением ближайших соседей типа ABABAB... будет, очевидно, ниже, чем для неупорядоченного сплава.

Таким образом, в свободной энергии $F = E - TS$ вклад слагаемого с энергией описывает тенденцию к упорядоченности, а энтропийного слагаемого – к неупорядоченности, и выбор системой равновесного состояния с минимальным F определяется конкуренцией между этими вкладами. С понижением температуры T степень хаотичности и энтропия уменьшаются, вклад энтропийного слагаемого в F стремится к нулю и свободная энергия определяется энергией E. Поэтому при низких T все равновесные системы должны быть так или иначе упорядочены. Таким образом, необходимость тех или иных ФП упорядочения при понижении T, в частности для неупорядоченных сплавов, следует уже из изложенных общих соображений термодинамики.

Эти соображения получили количественное оформление и развитие в феноменологической теории фазовых переходов второго рода, развитой Л.Д. Ландау в 1937 году. Со времени появления этой работы прошло уже более полувека, и некоторые из ее положений уточнились, однако развитые в ней идеи и методы продолжают активно использоваться в исследованиях самых различных фазовых переходов и родственных явлений. В то же время основные положения этой теории просты и универсальны. Ниже мы кратко описываем эту теорию.

Теория Ландау рассматривает фазовые переходы второго рода, происходящие с изменением симметрии или упорядоченности состояния. Степень упорядоченности удобно характеризовать параметром порядка η таким, что в неупорядоченной фазе он равен нулю, а в упорядоченной отличен от нуля и растет с ростом упорядоченности. Для рассматриваемых нами сплавов величину η естественно определить через вероятность w_i заполнения атомом данного сорта (например, атомом А в бинарном сплаве A_cB_{1-c}) каждой из подрешеток i или через среднюю концентрацию в этой подрешетке $c_i = 0 \cdot (1 - w_i) + 1 \cdot w_i = w_i$. Так, если на рис. 1, *б* подрешетку вершин элементарных кубов ОЦК-решетки нумеровать индексом 1, а подрешетку центров таких кубов – индексом 2, то в неупорядоченной фазе (рис. 1, *а*) $c_1 = c_2 = c$, а в упорядоченной $c_1 \neq c_2$. Учитывая, что средняя по сплаву концентрация c при упорядочении не меняется, то есть $c_1 + c_2 = 2c$, параметр порядка η можно определить соотношениями $c_1 = c + \eta$, $c_2 = c - \eta$, причем η может быть как положительным, так и отрицательным. Аналогично при упорядочении фазы FeAl по типу Fe_3Al, то есть при переходе между структурами, изображенными на рис. 1, *б* и *в*, подрешетка вершин кубов ОЦК-решетки "расщепляется" на две неэквивалентные подрешетки (рис. 1, *а* и *б*). При этом упорядочении возникает еще один параметр порядка ζ, который можно определить равенствами $c_{1a} = c + \eta + \zeta$, $c_{1б} = c + \eta - \zeta$, $c_2 = c - \eta$. При упорядочении ГЦК-решетки по типу Ni_3Al (рис. 2, *б*) возникают подрешетка 1, состоящая из вершин элементарных кубов ГЦК-ячейки, и подрешетка 2 – из центров граней этих кубов, причем число атомов в подрешетке 2 втрое больше, чем в подрешетке 1. Поэтому здесь параметр порядка η с учетом неизменности средней концентрации c при упорядочении естественно определить соотношениями $c_1 = c + 3\eta$, $c_2 = c - \eta$. Аналогично можно определить параметры порядка для других упорядочений, показанных на рис. 2, *в–д*.

В состоянии полного равновесия параметр порядка является однозначной функцией температуры T (и внешних параметров, в частности концентрации c, что ниже для краткости не оговаривается): $\eta = \eta_0(T)$. Основной идеей теории Ландау является рассмотрение при данных T и c наряду с этим равновесным состоянием также и не полностью равновесных, "макронеравновесных" состояний, в которых значения η необязательно совпадают с η_0. Такие макронеравновесные состояния могут быть созданы и в эксперименте, например быстрым охлаждением или нагревом сплава, если релаксация η к равновесному значению η_0 замедлена по сравнению с временами элементарных процессов релаксации, например со временем диффузионного перескока атома между узлами решетки. Можно показать, что вблизи точек ФП второго рода такое замедление действительно есть и равновесие по "критической" переменной η устанавливается медленнее, чем по другим, некритическим степеням свободы. Фактически, однако, реальные свойства макронеравновесных состояний для излагаемой теории неважны, и их введение играет вспомогательную роль, позволяя рассматривать свободную энергию в пространстве двух независимых переменных T и η: $F = F(T, \eta)$.

Следующий шаг заключается в использовании того, что рассматривается окрестность точки перехода именно второго рода, в которой значения η малы. Естественно предположить, что функция $F(T, \eta)$ здесь может быть разложена в ряд Тейлора по степеням малого параметра η:

$$F(T, \eta) = F_0 + A_1\eta + A_2\eta^2 + A_3\eta^3 + B\eta^4 + ..., \qquad (1)$$

где феноменологические коэффициенты F_0, A_1, A_2, A_3, B, ... являются функциями от T и c. Равновесное значение $\eta = \eta_0$ определяется из условия минимума F по η:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta = \eta_0} = 0. \qquad (2)$$

Область температур выше точки перехода, $T > T_c$, должна соответствовать неупорядоченной фазе: $\eta_0 = 0$, а область $T < T_c$ – значениям $\eta_0 \neq 0$. Это позволяет определить вид коэффициентов A_1 и A_2 в разложении (1). A_1 должно равняться нулю, поскольку иначе уравнение (2) имело бы ненулевые решения как ниже, так и выше T_c. Что же касается A_2, то вблизи T_c оно должно иметь вид

$$A_2 = A_2(T) = a(T - T_c) \qquad (3)$$

с положительным коэффициентом a. Действительно, в неупорядоченной фазе минимуму F должно соответствовать $\eta = 0$; для этого в разложении (1) должно быть $A_2 > 0$. Напротив, при $T < T_c$ устойчивому состоянию, то есть минимуму F, должно соответствовать $\eta \neq 0$, что возможно только при $A_2 < 0$. Таким образом, функция $A_2(T)$ должна менять знак при $T = T_c$, то есть иметь вид (3). Но для того чтобы и сама точка перехода $T = T_c$ соответствовала устойчивому состоянию, то есть чтобы в ней $F(\eta)$ имело минимум при $\eta = 0$, в разложении (1) должен отсутствовать также и член третьего порядка, а член четвертого порядка должен быть положительным: $A_3 = 0$, $B > 0$. Будучи положителен при $T = T_c$, коэффициент B, естественно, положителен и в некоторой окрестности этой точки.

Полученные результаты позволяют определить температурную зависимость равновесного параметра порядка $\eta = \eta_0(T)$ и других термодинамических величин вблизи T_c. Так, для $\eta_0(T)$ из уравнений (1)–(3) имеем

$$\eta_0^2 = \frac{a(T_c - T)}{2B}, \qquad (4)$$

то есть параметр порядка вблизи T_c растет как $(T_c - T)^{1/2}$.

Выше мы исходили из того, что фазовый переход является переходом второго рода. При этом мы не обсуждали, для каких именно типов упорядочения возможны такие переходы, а для каких неизбежны переход первого рода и расслоение фаз. Учет характера изменения симметрии при ФП позволяет исследовать и эти вопросы [1, 2].

Как отмечено выше, для того чтобы переход был переходом второго рода, слагаемое с A_3 в разложении (1) должно отсутствовать. Если же $A_3 \neq 0$, то при $T = T_c$ состояние с $\eta = 0$ не соответствует минимуму $F(\eta)$ и не является устойчивым. Фактически же в этом случае при некоторой температуре $T_1 > T_c$, определяемой уравнением $F(T_1, \eta_0) = F(T_1, 0)$, происходит переход первого рода из неупорядоченной в упорядоченную фазу с конечным значением $\eta_0 = \eta_0(T_1)$. В сплавах это приводит также к расслоению фаз и появлению области двухфазного равновесия. Таким образом, переходы второго рода возможны только для тех упорядочений, для которых слагаемое $A_3\eta^3$ в (1) отсутствует по соображениям симметрии. Это имеет место, например, для упорядочения по типу CuZn в ОЦК-решетке, показанного на рис. 1, *б*. В этом случае смена знака $\eta \longrightarrow -\eta$ соответствует просто перенумерации эквивалентных подрешеток 1 и 2 и не может менять свободную энергию. Поэтому $F(\eta)$ здесь должно быть четной функцией η и слагаемое $A_3\eta^3$ (как и все $A_{2n+1}\eta^{2n+1}$) в разложении (1) отсутствует. То же справедливо для перехода FeAl $\longrightarrow$ Fe_3Al (рис. 1, *б* и *в*): разложение $F(\zeta)$ по ζ не может содержать нечетных степеней ζ. Поэтому оба эти перехода могут быть переходами второго рода в согласии с экспериментом. В то же время при упорядочении ГЦК-сплава в структуру типа Ni_3Al (рис. 2, *б*) смена знака $\eta \longrightarrow -\eta$ существенно меняет распределение атомов в сплаве: подрешетка 1 (вершины кубов ГЦК-решетки) при этом преимущественно заполняется атомами большинства в сплаве (Ni) вместо атомов меньшинства (Al), а подрешетка 2 – наоборот. Вследствие отсутствия в данном случае симметрии между подрешетками 1 и 2, это должно как-то менять и $F(\eta)$. Поэтому здесь $F(\eta)$ не может быть четной функцией η и разложение (1) содержит, вообще говоря, член $A_3\eta^3$. Поэтому упорядочение типа Ni_3Al осуществляется переходом первого рода с расслоением сплава и наличием области двухфазного равновесия.

Тип фазового перехода, первого он или второго рода, важен также для вопроса об устойчивости флуктуаций параметра порядка вблизи T_c. Флуктуации термодинамических величин ξ, то есть их отклонения $\Delta\xi = \xi - \langle\xi\rangle$ от среднего значения $\langle\xi\rangle$, существуют в любой статистической системе и связаны с тепловым движением атомов. В общей теории флуктуаций [1] доказывается, что вероятность $dw(\xi)$ того, что значение ξ находится между ξ и $\xi + d\xi$, дается распределением Гаусса

$$dw(\xi) = \text{const}\exp\left[-\frac{\alpha(\Delta\xi)^2}{2}\right]d\xi, \qquad (5)$$

где $\alpha = T^{-1}(\partial^2 F/\partial\xi^2)_{\xi = \langle\xi\rangle}$. Применяя эту формулу к флуктуациям параметра порядка $\xi = \eta$ в неупорядоченной фазе, для его средней квадратичной флуктуации из уравнений (1), (3) и (5) получим $\langle(\Delta\eta)^2\rangle = T/a(T - T_c)$. Таким образом, с приближением T к T_c вероятность флуктуативного образования локально упорядоченных областей в неупорядоченной фазе растет. При $T < T_c$ такие флуктуации становятся формально неограниченными, поскольку величина $\langle(\Delta\xi)^2\rangle = \langle(\Delta\eta)^2\rangle$ в распределении (5) отрицательна. Это указывает на неустойчивость неупорядоченного состояния при $T < T_c$. В то же время для ФП первого рода, как отмечено выше, переход происходит при температуре $T_1 > T_c$. При этом точка неустойчивости T_c не достигается и возможно существование относительно долго живущих метастабильных неупорядоченных состояний, устойчивых относительно малых флуктуаций η.

Выше обсуждались однородные состояния с постоянным значением параметра порядка по всему образцу. При реальных ФП упорядочение возникает не однородно, а флуктуативно, и сначала образуются локально упорядоченные области, антифазные домены, с различными возможными значениями η, а дальнейшее упорядочение осуществляется в результате роста этих доменов. Так, при упорядочении по типу CuZn могут возникать домены с $\eta = |\eta_0|$ и $\eta = -|\eta_0|$. Граница между соседними антифазными доменами называется антифазной границей (АФГ). Теория Ландау позволяет исследовать также и структуру АФГ. Это можно сделать обобщая разложение (1) на случай неоднородных распределений параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$. При этом соотношение (1) нужно заменить интегралом по объему от плотности свободной энергии, которая теперь должна зависеть не только от самого η, но и от его производных по координатам. Для простоты будем считать сплав изотропным и предположим, что $\eta(\mathbf{r})$ медленно меняется с координатой $\mathbf{r}$, то есть величина вектора $\nabla\eta = (\partial\eta/\partial x, \partial\eta/\partial y, \partial\eta/\partial z)$ мала (ниже показано, что вблизи точек ФП второго рода это выполнено). Тогда свободная энергия принимает вид функционала Гинзбурга–Ландау [1], широко используемого в теории неоднородных упорядочивающихся систем:

$$F - F_0 = \int d^3r[a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + \kappa(\nabla\eta)^2], \qquad (6)$$

где κ – еще одна феноменологическая константа. При написании (6) мы учли малость $\nabla\eta$ и то, что слагаемое вида $\eta\Delta\eta$ с дифференциальным оператором $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\delta z^2$ (которое также могло бы присутствовать под интегралом) после интегрирования по частям сводится к последнему члену в (6).

Равновесное $\eta(\mathbf{r})$ должно минимизировать свободную энергию (6). Варьируя функционал (6) по $\eta(\mathbf{r})$ и приравнивая нулю коэффициент при вариации $\delta\eta(\mathbf{r})$ (что соответствует обобщению уравнения (2) на неоднородный случай), получаем следующее уравнение для $\eta(\mathbf{r})$:

$$\kappa\Delta\eta + a(T_c - T)\eta - 2B\eta^3 = 0, \qquad (7)$$

где первое слагаемое возникло от интегрирования по частям вариации последнего члена в (6). Рассмотрим для простоты случай плоской АФГ, когда η зависит только от расстояния x до плоскости $x = 0$, соответствующей центру АФГ, а при $x \longrightarrow \pm\infty$ переходит в значения $\pm\eta_0$ с η_0^2, даваемым уравнением (4). Решение уравнения (7) с такими граничными условиями имеет вид

$$\eta(x) = \eta_0 \mathrm{th}\frac{x}{\delta}, \qquad (8)$$

где $\delta = [2\kappa/a(T_c - T)^{1/2}]$. Таким образом, вблизи центра АФГ параметр порядка обращается в нуль, то есть эта область остается неупорядоченной, а при удалении от нее $\eta(x)$ плавно приближается к значению η_0 или $-\eta_0$, соответствующему внутренней части антифазного домена. При температурах T, близких к T_c, толщина АФГ δ велика, то есть $\eta(x)$ медленно меняется с x, так что использованное предположение о малости $\nabla\eta$ выполняется. Присутствие неупорядоченности при $x \lesssim \delta$ приводит к тому, что наличие АФГ является термодинамически невыгодным сравнительно с однородным упорядочением. Так, для использованной модели соответствующий проигрыш в свободной энергии на единицу площади, или "поверхностная энергия" АФГ, согласно (6)–(8), $\delta F = \frac{8}{3}|\eta_0|^3(B\kappa)^{1/2}$. Отметим, что распределение (8) описывает вид междоменной границы не только в сплавах, но и в других упорядочивающихся системах: магнетиках, сегнетоэлектриках и т.п.

3. ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ: СУПЕРСПЛАВЫ

Как отмечено выше, при закалке упорядочивающегося сплава ниже T_c сначала возникают различные антифазные домены, форма и размеры которых затем меняются со временем. Характер возникающих при этом микроструктур существенно зависит от условий кинетических процессов и деталей межатомных взаимодействий, в частности от того, как сильно меняется объем элементарной ячейки при упорядочении. В случае когда эта деформация велика, упругие силы могут приводить к образованию своеобразных структур с особыми свойствами. Это иллюстрируется на рис. 3, где изображена микроструктура, характерная для двухфазных смесей γ- и γ'-фаз: кубоидные кристаллиты упорядоченной γ'-фазы образуют псевдорешетку в матрице неупорядоченной γ-фазы. У систем этого типа, называемых суперсплавами, обнаруживаются выдающиеся прочностные свойства, что в сочетании с характерной для этих сплавов жаростойкостью делает их крайне важными для применений в авиации и космической технике [4].

Чтобы понять особые свойства суперсплавов (и других упорядочивающихся сплавов), обсудим сначала, как приложенная нагрузка влияет на микроструктуру в обычном металле. Предположим, что к металлическому образцу приложена скалывающая сила над некоторой воображаемой плоскостью, называемой плоскостью скольжения (рис. 4, *а*). Если эта скалывающая сила достаточно велика, то часть образца над плоскостью скольжения начнет сдвигаться вправо, в то время как часть под плоскостью



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок структуры, образованной кубоидами γ'-фазы в матрице неупорядоченной γ-фазы в сплавах никель–алюминий [4]. Длина ребра кубоидов составляет примерно 0,2 мкм

остается на месте. При этом сначала внутрь материала начинает сдвигаться крайняя верхняя полуплоскость, пока она не сблизится со следующей полуплоскостью (рис. 4, *б*). Тогда она начинает перемещать эту соседнюю полуплоскость, двигая ее по образцу и занимая ее место в кристалле (рис. 4, *в*). Таким образом, дополнительная полуплоскость (экстраплоскость) сдвигается на величину, равную межплоскостному расстоянию. Эта экстраплоскость в кристаллической структуре называется краевой дислокацией. Если скалывающая сила не снимается, дислокация будет продолжать двигаться по материалу, также обрывая и восстанавливая атомные полуплоскости и осуществляя пластическую деформацию.

В кристаллах, в которых дислокации не могут легко передвигаться, деформация затруднена, то есть эти кристаллы являются более твердыми. В упорядоченном кристалле, в котором атомы разного сорта занимают строго определенные места, одиночная дислокация нарушает атомный порядок (рис. 4, *г*). Вследствие этого движение одиночной дислокации в упорядоченном кристалле весьма затруднено. Вторая дислокация восстанавливает кристаллический порядок. Поэтому передвижение дислокаций в упорядоченных кристаллах осуществляется парами. Однако в области между дислокациями при этом возникает антифазная граница (см. рис. 4, *г*). Поскольку наличие антифазной границы приводит к упоминавшемуся в разделе 2 проигрышу в энергии сравнительно с остальной, упорядоченной частью кристалла, то для деформации упорядоченных кристаллов требуется дополнительная энергия.

Эти соображения позволяют понять, почему никелевые суперсплавы оказываются прочнее многих других материалов. Это связано с описанными выше особенностями их микроструктуры, трудностью движения дислокаций через кубоиды упорядоченной γ′-фазы. Этот процесс иллюстрируется на рис. 5. Дислокации относительно легко перемещаются в неупорядоченной γ-фазе суперсплава (рис. 5, *а*). Однако в упорядоченной γ′-фазе движение одиночной дислокации весьма затруднено, так что кубоиды γ′-фазы закрепляют движущиеся дислокации (рис. 5, *б*). Когда вторая движущаяся дислокация (рис. 5, *в*) присоединится к первой, они могут вместе передвигаться по γ′-фазе. Однако наличие между ними высокоэнергетичной антифазной границы затрудняет и этот процесс (рис. 5, *г*).

Таким образом, суперсплав эффективно противостоит распространению значительных деформаций и оказывается намного тверже, чем неупорядоченные сплавы. В то же время наличие достаточно пластичной матрицы γ-фазы делает суперсплавы также и не слишком хрупкими.

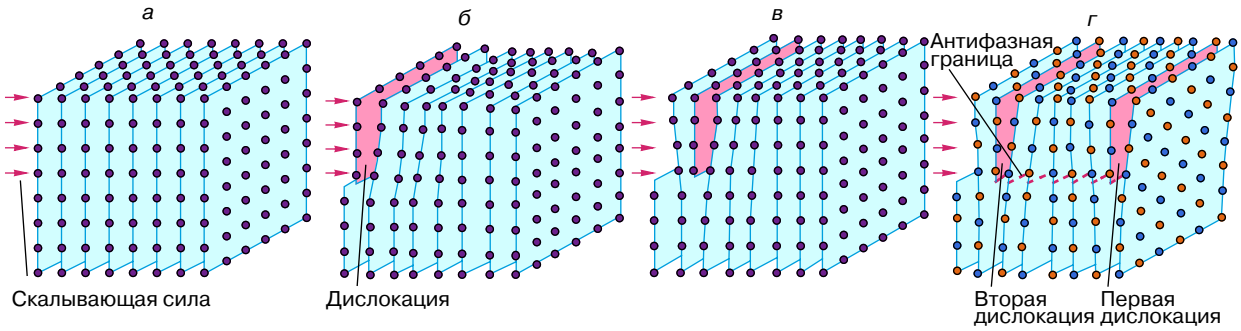


Рис. 4. Схематическое изображение эволюции микроструктуры при движении дислокаций в обычном металле (*а–в*) и упорядоченном сплаве (*г*)

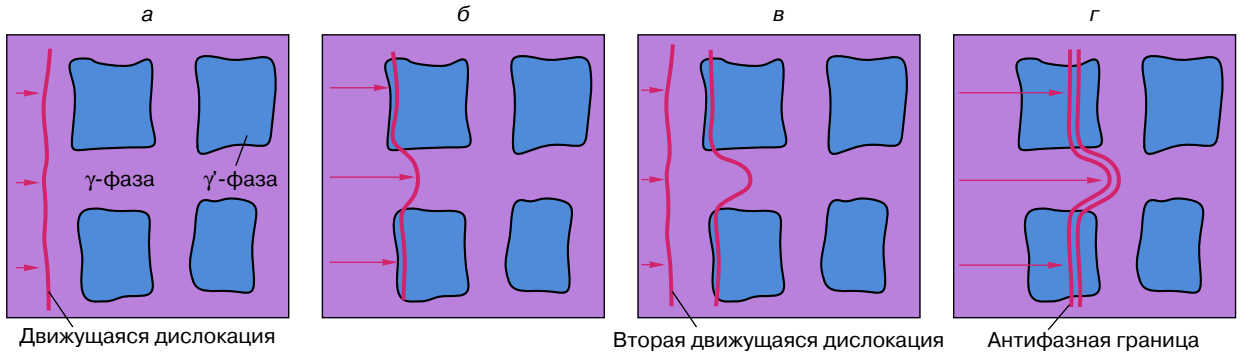


Рис. 5. Схема движения дислокаций (выделенных цветом) в суперсплавах

Для того чтобы получить суперсплав, никель расплавляют и смешивают с алюминием. Чтобы придать сплаву антикоррозионные свойства, обычно добавляют небольшое количество хрома; для увеличения прочности добавляют также небольшое количество титана и вольфрама. Затем смесь охлаждается. Температура кристаллизации γ-фазы выше, чем γ′-фазы, поэтому при охлаждении сначала образуется γ-фаза сплава никель–алюминий. При дальнейшем охлаждении уже затвердевшего сплава происходит ФП упорядочения $\gamma \longrightarrow \gamma'$ и внутри γ-матрицы формируются кубоиды упорядоченной γ′-фазы, размер которых можно регулировать скоростью охлаждения.

Многие перспективные суперсплавы сохраняют удовлетворительную прочность до температур порядка 1000°C. В газотурбинных авиационных двигателях из никелевых суперсплавов изготовляют те детали, которые работают при максимально высоких температурах и давлениях. В последние годы интерес к получению разнообразных суперсплавов продолжает расти. При этом разрабатываются не только никелевые, но и другие аналогичные сплавы: кобальтовые, титановые и др. В частности, большой интерес привлекают упорядоченные сплавы на основе титана, такие, как Ti_3Al, TiAl и т.п. Они существенно легче никелевых, что важно для приложений в летательной технике, однако высокая хрупкость этих сплавов пока затрудняет их широкое применение. Эти и другие проблемы свойств и применений упорядочивающихся сплавов интенсивно исследуются во многих лабораториях мира как экспериментально [4], так и теоретически, с использованием наиболее современных методов электронной теории твердых тел [5].

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Из изложенного видно, что особенности упорядочивающихся сплавов сравнительно с другими материалами в основном связаны не с их кристаллической структурой, а с ее лабильностью, возможностью существенных изменений этой структуры при относительно небольших изменениях внешних параметров: температуры, концентрации, деформации. Так, изображенная на рис. 1, *б* структура типа CuZn характерна не только для упорядочивающихся сплавов, но и для ионных кристаллов типа CsCl. Однако структура последних является гораздо более жесткой, менее управляемой: изменения энергии при изменениях упорядоченности здесь велики. Это связано с большим различием в размерах ионов в ионных кристаллах (ионы металла обычно намного меньше ионов неметалла), а также наличием в них дальнодействующих кулоновских сил, сильно зависящих от упорядоченности. Поэтому в ионных, а также и ковалентных соединениях явления атомного беспорядка и упорядочений встречаются довольно редко. В металлических же сплавах размеры ионов обычно близки, а кулоновские силы экранируются электронами проводимости. Поэтому изменения энергии при перераспределении атомов по решетке обычно невелики и изменения упорядоченности можно осуществлять относительно слабыми воздействиями. Это открывает широкие возможности для направленного изменения свойств данных сплавов, что иллюстрировалось в разделе 3 на примере суперсплавов.

Наличие фазовых превращений различного типа приводит также к проявлению в упорядочивающихся сплавах интересных явлений, связанных с этими превращениями. Особенности термодинамики и кинетики фазовых переходов, явления спонтанного изменения симметрии, самоорганизации и т.п. привлекают сейчас большое внимание во многих областях знания: физике, химии, биологии, – обнаруживая черты универсальности, сходства для самых различных систем. В то же время проявления этих кооперативных эффектов в упорядочивающихся сплавах во многом своеобразны. Так, поскольку вероятность перескока атома в другой узел решетки экспоненциально резко зависит от температуры T [6], то, меняя T, можно легко менять в широких пределах и времена релаксации атомных распределений. Это позволяет экспериментально и теоретически исследовать различные проблемы кинетики ФП, то есть детали изменений микроструктуры со временем в процессе фазовых превращений, что обычно трудно сделать для других систем. В этой области получено много интересных результатов, описание которых заслуживает отдельного обзора.

Таким образом, упорядочивающиеся сплавы как физический объект имеют важные особенности сравнительно с другими материалами, и изучение явлений в таких сплавах имеет как прикладной, так и общефизический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.

2. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.

3. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981.

4. *Кир Б.Х.* Перспективные металлы // В мире науки. 1986. № 12. С. 99–108.

5. *Paxton T.* Alloys by Design // Phys. World. 1992. Vol. 5, № 11. P. 35–40.

6. *Бокштейн Б.С.* Почему и как движутся атомы в твердых телах // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 108–115.

* * *

Валентин Григорьевич Вакс, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики конденсированного состояния Московского физико-технического института, главный научный сотрудник Российского научного центра “Курчатовский институт”. Область научных интересов: теория конденсированного состояния. Автор 120 научных трудов и одной монографии.