

## 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  $Ni_3Al$ .**

## УПОРЯДОЧИВАЮЩИЕСЯ СПЛАВЫ: СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ПРОЧНОСТЬ

В. Г. ВАКС

Московский физико-технический институт,  
Долгопрудный Московской обл.

### 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 закаливании 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 закаливании, то есть нагрева или охлаждения) могут радикально менять макроскопические свойства сплава, в частности его прочность и пластичность.

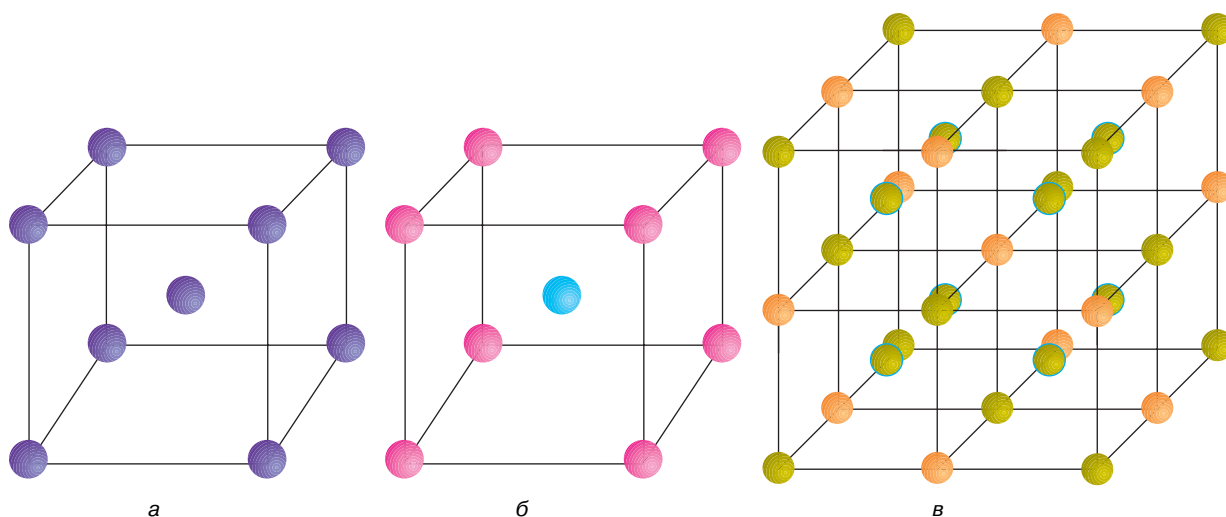
Во многих случаях фазовые превращения в сплавах можно рассматривать как результат перераспределения атомов по узлам некоторой кристаллической решетки, которая при превращении остается неизменной или только слабо искажается. Такие ФП принято называть диффузионными в отличие от так называемых мартенситных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

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 А 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.

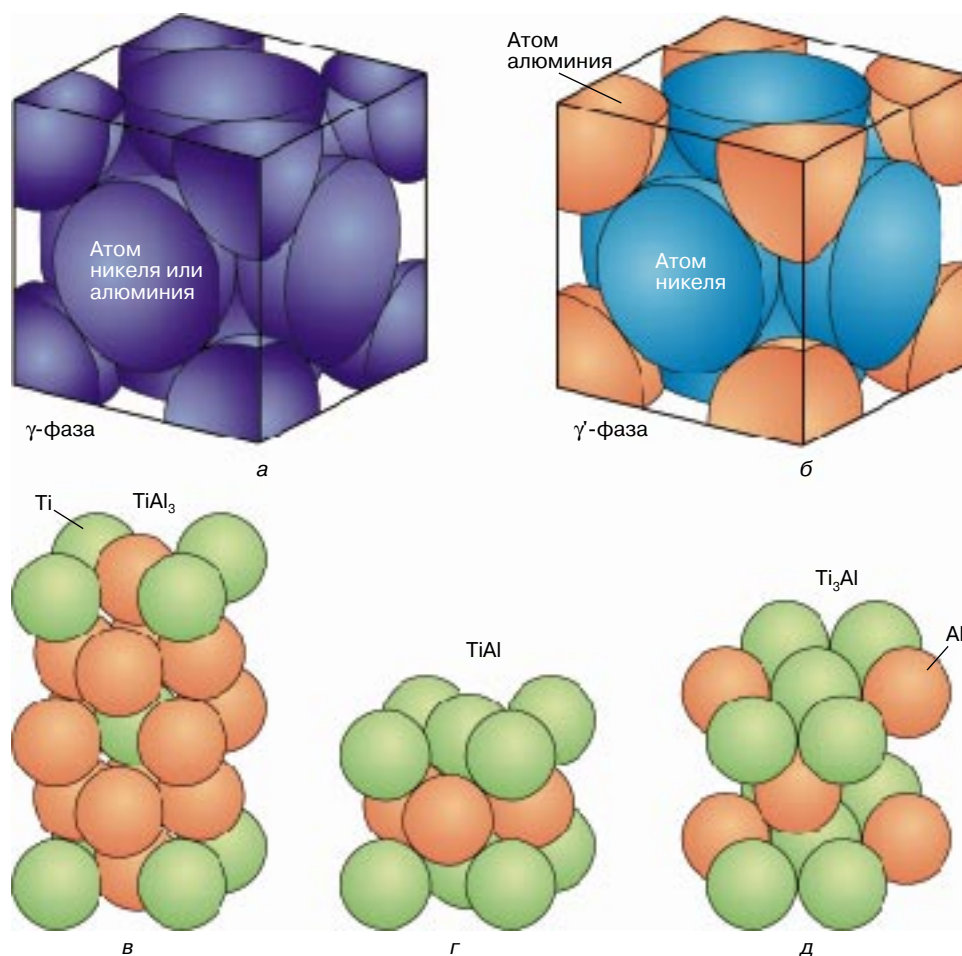
Однако для большинства реальных сплавов типичны ФП другого типа, называемые фазовыми переходами упорядочения, когда перераспределение атомов происходит в масштабах порядка межатомных расстояний и приводит к появлению упорядоченной фазы. В этой фазе атомные позиции становятся неэквивалентными для заполнения 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 одинако-

вы. 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. Тамманом 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



**Рис. 1.** Примеры упорядочений в ОЦК решетке: а — неупорядоченная фаза с эквивалентными узлами, б — упорядочение типа CuZn, в — упорядочение типа Fe<sub>3</sub>Al (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  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , в – структура  $\text{TiAl}_3$  (зеленые шарики – атомы Ti), г – структура  $\text{TiAl}$ ; д – упорядочение  $\text{Ti}_3\text{Al}$  на основе ГПУ-решетки (оранжевые шарики – атомы Al)

30-е годы работами английских физиков В.Л. Брэга 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 насыщенно-

го 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  $\text{CuZn}$ , показанной на рис. 1, б, возможно образование и более сложных фаз, например упорядочения типа  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , показанного на рис. 1, в. В этой структуре атомы Fe (зеленые шарики) преимущественно занимают не только центры кубических ОЦК-ячеек, как в структуре  $\text{CuZn}$ , 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  $\text{FeAl}$ , упорядоченную по типу  $\text{CuZn}$ , а при более низком  $T = T_{c2}$  происходит второй фазовый переход “доупорядочения”  $\text{FeAl} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$ .

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  $\text{TiAl}_3$  (рис. 2, в) это растяжение достигает 12%, хотя в  $\text{TiAl}$  (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  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (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  $\text{Ni}_3\text{Al}$  фазами (для сплавов никель–алюминий эти фазы обозначают как  $\gamma$  и  $\gamma'$ ). 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 возможные 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  $\text{MeH}_x$ , 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 А–В энергия взаимодействия  $V$  разных атомов, А и В, меньше, чем в среднем для одинаковых, А с А и В с В:  $V_{AB} < \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB})$  (например, если разные атомы притягиваются друг к другу сильнее, чем одинаковые), то энергия упорядоченного сплава с расположением ближайших соседей типа АВАВ АВ... 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  $\eta$  таким, что в неупорядоченной фазе он равен нулю, а в упорядоченной отличен от нуля и растет с ростом упорядоченности. Для рассматриваемых нами сплавов величину  $\eta$  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  $\eta$  можно определить соотношениями  $c_1 = c + \eta$ ,  $c_2 = c - \eta$ , причем  $\eta$  может быть как положительным, так и отрицательным. Аналогично при упорядочении фазы FeAl по типу Fe<sub>3</sub>Al, 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  $\zeta$ , который можно определить равенствами  $c_{1a} = c + \eta + \zeta$ ,  $c_{1b} = c + \eta - \zeta$ ,  $c_2 = c - \eta$ . При упорядочении ГЦК-решетки по типу Ni<sub>3</sub>Al (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 вдвое больше, чем в подрешетке 1. Поэтому здесь параметр порядка  $\eta$  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, “макронерасовесных” состояний, в кото-

рых значения  $\eta$  необязательно совпадают с  $\eta_0$ . Такие макронерасовесные состояния могут быть созданы и в эксперименте, например быстрым охлаждением или нагревом сплава, если релаксация  $\eta$  к равновесному значению  $\eta_0$  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  $\eta$  устанавливается медленнее, чем по другим, некритическим степеням свободы. Фактически, однако, реальные свойства макронерасовесных состояний для излагаемой теории неважны, и их введение играет вспомогательную роль, позволяя рассматривать свободную энергию в пространстве двух независимых переменных  $T$  и  $\eta$ :  $F = F(T, \eta)$ .

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

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

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

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

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

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

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 положительным 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

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

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  $\eta \rightarrow -\eta$  соответствует просто перенумерации эквивалентных подрешеток 1 и 2 и не может менять свободную энергию. Поэтому  $F(\eta)$  здесь должно быть четной функцией  $\eta$  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  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>Al (рис. 1, б и в): разложение  $F(\zeta)$  по  $\zeta$  не может содержать нечетных степеней  $\zeta$ . 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<sub>3</sub>Al (рис. 2, б) смена знака  $\eta \rightarrow -\eta$  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  $\eta$  и разложение (1) содержит, вообще говоря, член  $A_3\eta^3$ . Поэтому упорядочение типа Ni<sub>3</sub>Al 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  $\xi$ , 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  $\xi$  находится между  $\xi$  и  $\xi + d\xi$ , дается распределением Гаусса

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

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  $\eta$ .

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  $\eta$ , 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  $\eta$ , 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:

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

где  $\kappa$  — еще одна феноменологическая константа. При написании (6) мы учли малость  $\nabla\eta$  и то, что слагаемое вида  $\eta\Delta\eta$  с дифференциальным оператором  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  (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 приравнявая нулю коэффициент при вариации  $\delta\eta(\mathbf{r})$  (что соответствует обобщению уравнения (2) на неоднородный случай), получаем следующее уравнение для  $\eta(\mathbf{r})$ :

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

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

$$\eta(x) = \eta_0 \operatorname{th} \frac{x}{\delta}, \quad (8)$$

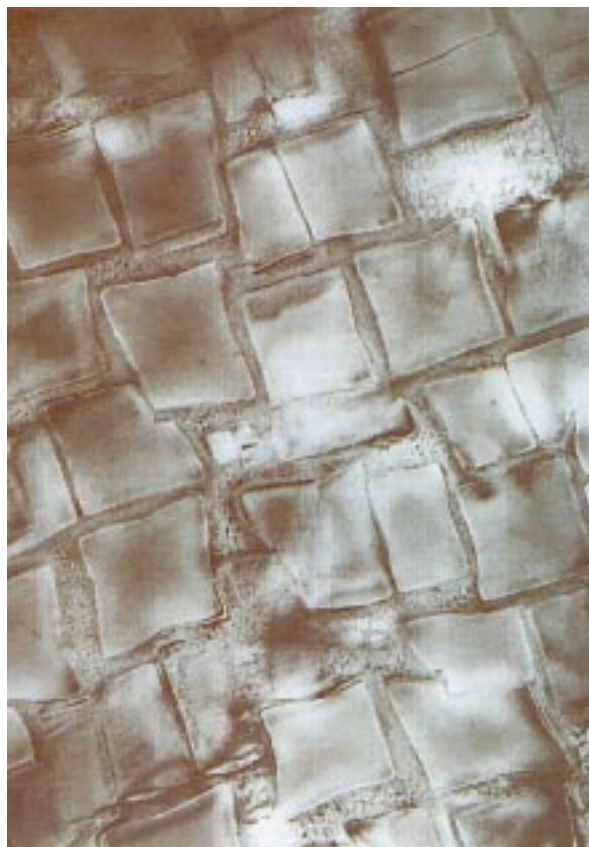
где  $\delta = [2\kappa/a(T_c - T)^{1/2}]$ . Таким образом, вблизи центра АФГ параметр порядка обращается в нуль, то есть эта область остается неупорядоченной, а при удалении от нее  $\eta(x)$  плавно приближается к значению  $\eta_0$  или  $-\eta_0$ , соответствующему внутренней части антифазного домена. При температурах  $T$ , близких к  $T_c$ , толщина АФГ  $\delta$  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 вели-

ка, упругие силы могут приводить к образованию своеобразных структур с особыми свойствами. Это иллюстрируется на рис. 3, где изображена микроструктура, характерная для двухфазных смесей  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз: кубоидные кристаллиты упорядоченной  $\gamma'$ -фазы образуют псевдорешетку в матрице неупорядоченной  $\gamma$ -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  $\gamma'$ -фазы в матрице неупорядоченной  $\gamma$ -фазы в сплавах никель–алюминий [4]. Длина ребра кубоидов составляет примерно 0,2 мкм

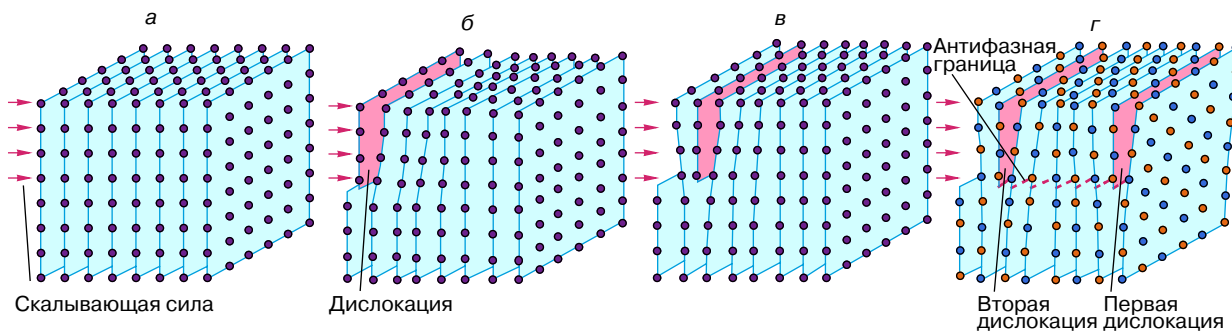
остается на месте. При этом сначала внутри материала начинает сдвигаться крайняя верхняя полуплоскость, пока она не сблизится со следующей полуплоскостью (рис. 4, б). Тогда она начинает перемещать эту соседнюю полуплоскость, двигая ее по образцу и занимая ее место в кристалле (рис. 4, в). Таким образом, 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).

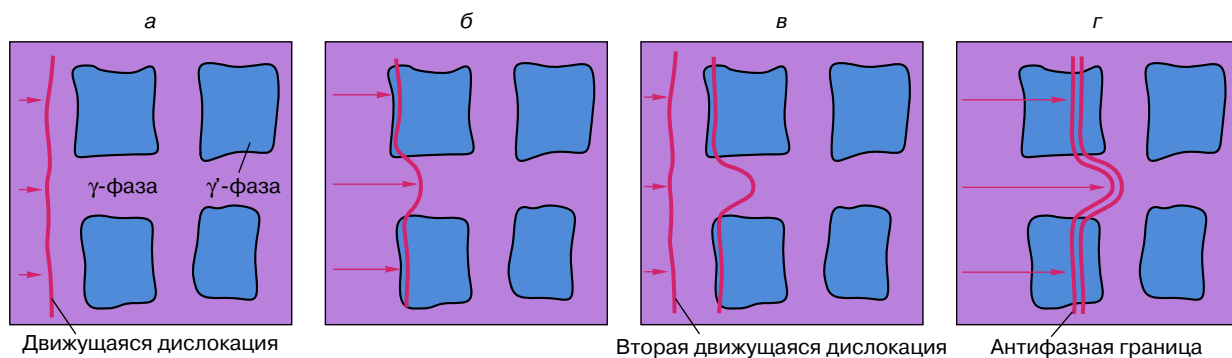
Поскольку наличие антифазной границы приводит к упоминавшемуся в разделе 2 проигрышу в энергии сравнительно с остальной, упорядоченной частью кристалла, то для деформации упорядоченных кристаллов требуется дополнительная энергия.

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  $\gamma'$ -фазы. Этот процесс иллюстрируется на рис. 5. Дислокации относительно легко перемещаются в неупорядоченной  $\gamma$ -фазе суперсплава (рис. 5, а). Однако в упорядоченной  $\gamma'$ -фазе движение одиночной дислокации весьма затруднено, так что кубоиды  $\gamma'$ -фазы закрепляют движущиеся дислокации (рис. 5, б). Когда вторая движущаяся дислокация (рис. 5, в) присоединится к первой, они могут вместе передвигаться по  $\gamma'$ -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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -фазы выше, чем  $\gamma'$ -фазы, поэтому при охлаждении сначала образуется  $\gamma$ -фаза сплава никель—алюминий. При дальнейшем охлаждении уже затвердевшего сплава происходит ФП упорядочения  $\gamma \rightarrow \gamma'$  и внутри  $\gamma$ -матрицы формируются кубоиды упорядоченной  $\gamma'$ -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 изготавливают 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 дальнедействующих 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 общезначимый 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. Кур 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.