

К. А. ОСИПОВ и Б. П. СТОЮХИН

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ
ПЛАСТИЧЕСКОМУ ДЕФОРМИРОВАНИЮ ПРЕДЕЛЬНО
НАСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 29 VI 1951)

В соответствии с принципом Ле-Шателье и известными экспериментальными данными можно принять, что в основе механизма пластичности металлов и сплавов любого типа и при любых условиях деформирования лежит соотношение двух противоположных тенденций: роста свободной энергии за счет внешних деформирующих сил и одновременного снижения ее за счет различных физико-химических процессов внутри металла или сплава. Конкретные формы проявления этого соотношения должны быть, несомненно, весьма многообразны. В каждом случае преобладающее значение будут иметь, очевидно, те процессы, благодаря которым возможно наиболее быстрое снижение свободной энергии сплава и, следовательно, наиболее быстрое ослабление неравновесности состояния. Если в сплаве создаются условия, при которых одни процессы, как, например, сдвигообразование, не могут иметь места, то имеющийся избыток свободной энергии позволит ему развить другие процессы, например, диффузионные или иные, более быстро ослабляющие, в данных конкретных условиях, неравновесность состояния и приводящие к иной кинетике пластического течения. Несомненно, что физико-химическая теория прочности и пластичности сплавов должна раскрыть и учесть все многообразие конкретных форм или механизмов проявления указанного соотношения между тенденциями роста и падения свободной энергии.

Изложенное представление о механизме пластичности позволяет ставить вопрос о нахождении термодинамического критерия сопротивляемости сплавов пластическому деформированию как при низких, так и при высоких температурах. Экспериментальные данные указывают, что в снижении свободной энергии твердых растворов, расположенных близко к границе предельного насыщения, весьма большую или, может быть, главную роль играет выделение второй фазы, тогда как рекристаллизация и другие процессы не имеют здесь существенного значения. В соответствии с этим для таких растворов можно наметить следующий путь нахождения термодинамического критерия.

Пусть на рис. 1 схематические кривые F_γ и F_α выражают зависимости свободной энергии от состава на один атом фаз γ и α при определенной температуре и при отсутствии внешних деформирующих сил. Если фазы подвергнуть действию внешних сил, то кривые свободной энергии должны переместиться вверх; одновременно с этим минимумы на кривых сместятся в сторону меньшего содержания второго компонента в соответствующей фазе, т. е. для фазы γ минимум сместится влево, а для фазы α вправо. Такое смещение кривых вытекает из известных термодинамических соотношений⁽¹⁻³⁾. Поэтому для одного из напряженных состояний фазы γ кривую свободной

энергии на рис. 1 можно схематически представить в виде кривой $F_{\gamma n}$. Аналогичную кривую можно было бы провести и для фазы α , когда внешние силы создают в ней напряженное состояние. Однако мы будем рассматривать случай, когда в недеформированном состоянии сплав состоит только из одной фазы γ , а фаза α может образоваться в процессе деформирования, и ее свободная энергия изменяется при этом по кривой F_α . На рис. 1 границы фаз определяются концентрациями, при которых кривые свободной энергии имеют общие касательные. Для других состояний фазы γ с более высокими напряжениями кривая ее свободной энергии переместится еще выше и левее. При этом будут перемещаться и точки касания.

Из рис. 1 можно видеть, что все сплавы, относящиеся к интервалу концентрации ($x_{\gamma n}$, $x_{\gamma 0}$), переходят в разряд пересыщенных, как только под влиянием внешних сил их свободная энергия возрастет и начи-

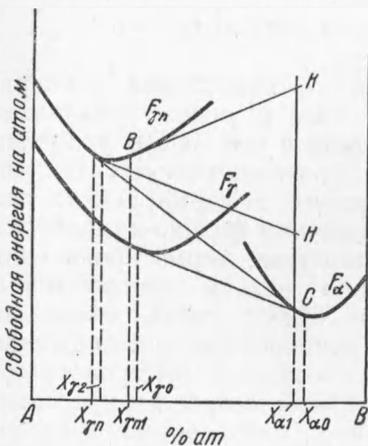


Рис. 1. Схематические кривые «свободная энергия — состав»

нает выражаться кривой $F_{\gamma n}$. Следовательно, любой из этих сплавов под действием соответствующих напряжений становится термодинамически неустойчивым и должен выделять вторую фазу α , что в действительности и наблюдается. Образование и рост этой фазы будут сопровождаться изменением свободной энергии сплава. Согласно теории распада пересыщенных твердых растворов, изменение свободной энергии сплава $\Sigma F(a)$, происходящее по соседству с зародышем новой фазы, содержащим a атомов, может быть представлено в виде кривой, показанной на рис. 2. Устойчивый зародыш характеризуется критическим размером a_0 и работой образования новой поверхности или энергией активации A_0 . В соответствии с теорией старения можно

считать, что восходящая ветвь этой кривой соответствует упрочнению сплава, а нисходящая — разупрочнению. Действительно, при образовании зародыша докритического размера свободная энергия сплава возрастает благодаря возросшим напряжениям внутри решетки твердого раствора по соседству с зародышем. Эти же напряжения являются и причиной упрочнения. Образование зародыша критического размера приводит к снижению напряжений в твердом растворе и, следовательно, к разупрочнению его.

Работа A_0 осуществляется твердым раствором за счет внешних деформирующих сил. Она характеризует способность раствора противостоять нарушению его атомного строения и, следовательно, противостоять внешним силам, которые и нарушают это строение. Удельное значение этой работы, т. е. величина A_0/a_0 , характеризует среднюю сопротивляемость отдельного атома перемещениям в растворе под действием внешних сил и, тем самым, способность противостоять пластическому деформированию. Величину A_0/a_0 можно рассматривать как термодинамический критерий сопротивляемости насыщенного твердого раствора пластическому деформированию. По физическому смыслу этот критерий представляет собой, очевидно, свободную энергию активации, рассчитанную на один атом и обусловленную перегруппировкой атомов в связи с образованием новой решетки в напряженном сплаве.

Применительно к случаю длительного пластического деформирования имеет значение, однако, не только абсолютная величина термодинамического критерия, но и скорости процессов на разных ступенях

развития зародышей новой фазы. Быстрое образование зародыша докритического размера должно вызывать быстрое упрочнение твердого раствора, тогда как быстрый рост зародыша сверх размера a_0 должен приводить к быстрому разупрочнению и является, очевидно, нежелательным при длительной службе деформируемого сплава. Отсюда следует, что наибольшей длительной прочностью при пластическом деформировании могут обладать только те растворы, у которых при большом значении термодинамического критерия быстро реализуется восходящая ветвь на кривой изменения свободной энергии (рис. 2) и медленно нисходящая.

Размер a зародыша сферической формы, после того как он пре-
взойдет критический размер a_0 , является следующей функцией
времени (4):

$$a = \lambda (Dt)^{1/2}, \quad (1)$$

где λ — безразмерный коэффициент, зависящий от концентрации раство-
ренных атомов в выпадающей фазе и в твердом растворе, D — коэф-
фициент диффузии, t — время. По этой
функции можно судить о скорости реали-
зации нисходящей ветви кривой на рис. 2
и, следовательно, о скорости разупрочне-
ния сплава.

Критический размер и работа образова-
ния зародыша кубической формы выража-
ются так (1):

$$a_0 = \frac{4V(x_\gamma - x_\alpha)^2}{\Delta F} \quad (2)$$

и

$$A_0 = 2a_0^2 V (x_\gamma - x_\alpha)^2, \quad (3)$$

где V — избыток энергии связи в твердом
растворе над средней энергией связи в
исходных компонентах, вызванный введением растворенных атомов,
 x_γ — атомная концентрация исходного твердого раствора, x_α — атомная
концентрация выделяющейся фазы, ΔF — уменьшение свободной энер-
гии сплава при образовании зародыша новой фазы состава x_α .

На основании (2) и (3) термодинамический критерий может быть
представлен в виде

$$W = \frac{A_0}{a_0} = \frac{8V^2 (x_\gamma - x_\alpha)^4}{\Delta F}, \quad (4)$$

где $x_\gamma = x_{\gamma 1}$ и $x_\alpha = x_{\alpha 1}$ для сплава, состав которого соответствует
точке $x_{\gamma 1}$ на рис. 1.

Разность $x_\gamma - x_\alpha$, входящая в (4), имеет большое значение, если
на диаграмме состояния изучаемой металлической системы имеется
широкая область гетерогенности, разделяющая однофазные обла-
сти γ и α . Величина V зависит, главным образом, от изменения в
потенциальной энергии электронов вблизи растворенных атомов и
тоже возрастает с расширением гетерогенной области на диаграмме
состояния (5). Кроме того, V должно иметь большое значение, когда
твердый раствор построен из компонентов, могущих образовать между
собой химические соединения и имеющих сравнительно с раствори-
телем большой размер ионов и малую сжимаемость кристаллической
решетки.

ΔF можно определить с помощью геометрических построений,
показанных на рис. 1. Пусть мы изучаем сплав, соответствующий
концентрации $x_{\gamma 1}$. Из точки B проведем касательную к кривой $F_{\gamma 1}$ до

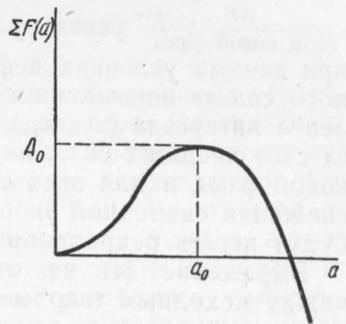


Рис. 2. Изменение свободной энергии $\Sigma F(a)$ при образовании зародыша

пересечения ее с вертикалью $KС$, проведенной через точку касания $x_{\alpha 1}$ на кривой F_{α} . Тогда отрезок $KС$ будет соответствовать уменьшению свободной энергии сплава, отнесенному к одному атому выделяющейся фазы, т. е. величине $\frac{\Delta F}{\text{атом новой фазы}}$ (1, 6). Если взять сплав, по составу расположенный левее минимума на кривой $F_{\gamma n}$ и соответствующий, например, точке $x_{\gamma 2}$, то для него величина $\frac{\Delta F}{\text{атом новой фазы}}$ будет соответствовать меньшему отрезку $НС$. Поэтому величина W для второго сплава будет больше, чем для первого. Отсюда следует, что наибольшим сопротивлением пластическому деформированию обладают сплавы, относящиеся к левой части отрезка ($x_{\gamma n}$, $x_{\gamma 0}$). В этом, возможно, и состоит объяснение того факта, что иногда максимум на кривой сопротивляемости пластическому деформированию ограниченных твердых растворов в функции концентраций отстоит левее границы предельной растворимости (ΔF , как известно, уменьшается с увеличением разницы в удельных объемах взаимодействующих фаз).

Для сплава, соответствующего концентрации $x_{\gamma n}$, величина $\frac{\Delta F}{\text{атом новой фазы}}$ равна нулю, а W — бесконечности. Это означает, что при данных условиях деформирования выделение новой фазы из данного сплава невозможно. Поэтому во всех сплавах, расположенных левее интервала ($x_{\gamma n}$, $x_{\gamma 0}$), снижение свободной энергии, накопленной за счет внешних сил, не может осуществляться путем выделения новой фазы, и для этих сплавов следует ожидать другого механизма снижения свободной энергии; возможно, что главную роль при этом будут играть рекристаллизация и другие процессы.

Выражение (4) не отражает кристаллохимические соотношения между исходным твердым раствором и выделяющейся фазой, которые, несомненно, имеют существенное влияние на энергию активации. Можно, однако, ожидать большого значения величины W , когда из твердого раствора будет выделяться резко отличное от него по составу и строению химическое соединение, а не другой твердый раствор.

Изложенное позволяет сделать следующее заключение. Сопротивляемость пластическому деформированию ограниченных твердых растворов, по составу близко расположенных к границе предельного насыщения и однофазных в исходном состоянии, существенно зависит от химического состава и кристаллического строения второй фазы, могущей выделяться из них при деформировании или сосуществовать с ними согласно диаграмме состояния. Без учета природы и состава этой фазы нельзя создать правильную теорию механических свойств таких растворов. Введение понятия термодинамического критерия сопротивляемости пластическому деформированию является одним из способов учета особенностей второй фазы. Анализ этого критерия показывает, что твердые растворы, расположенные близко к границе предельного насыщения, могут обладать высоким сопротивлением пластическому деформированию, если, не говоря о других факторах, сосуществующая с ними по диаграмме состояния или могущая выделяться из них при деформировании вторая фаза значительно отличается от них по химическому составу, кристаллическому строению и удельному объему.

Поступило
19 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Веккер, *Ann. d. Phys.*, 5 Folge, **32** (1938). ² Б. Я. Пинес, *Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР*, **16**, 68 (1943). ³ В. Я. Пинес, *Journ. Phys. (USSR)*, **3**, 309 (1940). ⁴ С. Zener, *Journ. Appl. Phys.*, **20**, No. 10 (1949). ⁵ М. А. Jaswon, W. G. Henry and G. V. Raynor, *Proc. Phys. Soc.*, **64**, 3, No. 375 B (1951). ⁶ Н. К. Haïdy, *Journ. Inst. of Metals*, **77**, 5 (1950).