

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. ПАЛАТНИК

**К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЯВЛЕНИЙ
В СТАРЕЮЩИХ СПЛАВАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 3 IX 1951)

В основу нижеследующих термодинамических построений и интерпретаций принимается то положение, что после закалки сплава с течением времени происходит распад пересыщенного твердого раствора (Π) с образованием квази-равновесной микрогетерогенной структуры (K) (¹). Соответствующие выводы и заключения будут справедливыми постольку, поскольку выполняются следующие критерии для «конечного» K -состояния сплава после завершения процессов старения:

1. Наличие практически неизменяющейся со временем и подтвержденной электронно-микроскопическим или рентгенографическим методом микрогетерогенной K -структуры, представляющей квази-равновесную смесь регулярно-сопряженных метастабильных (дисперсных) фаз: метастабильного интерметаллического соединения и насыщенного последним твердого раствора (пересыщенного относительно стабильного соединения).

2. Постоянство физических, химических, механических и термодинамических свойств (практическое отсутствие макро- и микродиффузионных процессов).

В настоящее время, на основании прямых и косвенных электронно-микроскопических (^{2,3}) и рентгенографических (^{4,5}) исследований и изучения ряда физических свойств (⁶) стареющих сплавов типа $Al-Cu$, $Al-Mg-Si$, дуралюмин и др., можно считать доказанным выполнение обоих критериев K -состояния в состаренных сплавах. Это позволяет применить наглядный геометрический метод представления данной системы (например $Al-Cu$) различными сечениями термодинамических поверхностей, изображающими качественную зависимость характеристической функции (термодинамического потенциала ζ или свободной энергии ψ) от определенных из термодинамических параметров (температуры T , концентрации x сплава) (⁷).

На рис. 1 представлены кривые зависимости ψ от x при температуре естественного старения двухкомпонентного сплава типа $Al-Cu$ для начального и конечных его состояний: Π — закаленного гомогенного твердого раствора, K — микрогетерогенного квази-равновесного состояния ($\alpha' + \theta'-CuAl_2$) и P -гетерогенного истинно равновесного сплава ($\alpha + \theta-CuAl_2$). При наличии двух модификаций интерметаллической фазы (стабильной θ и метастабильной $\theta'-CuAl_2$), состояния Π и Π' -гомогенного твердого раствора изобразятся двумя ψ_{Π} -кривыми, имеющими общую точку при $x=0$ и постепенно расходящимися с увеличением концентрации. При достаточно малых x ($x < x_{\max} \approx 2,4$ ат. % Cu в сплавах $Al-Cu$) обе кривые ψ_{Π} и $\psi_{\Pi'}$ практически совпадают.

Касательные PD и BD' к обеим ветвям Π - или Π' -кривых соот-

ветствуют гетерогенному равновесию стабильных ($\alpha + \theta$) или метастабильных ($\alpha' + \theta'$) фаз (причем всегда $x_B > x_P$ вследствие неравенства $\psi_{\theta'} > \psi_{\theta}$), так как они отвечают равенствам $\mu_{\alpha} = \mu_{\theta}$ и $\mu_{\alpha'} = \mu_{\theta'}$ и относительным минимумам химических потенциалов ($\mu = (\partial\psi/\partial x)_{v, T}$).

ψ -кривая ($APBLM$) для закаленных гомогенных твердых растворов (в пределах концентраций от 0 до $x_{\max}$) состоит из участков, отвечающих различному поведению закаленных сплавов:

1) AP (при концентрациях от 0 до x_P) соответствует ненасыщенным гомогенным твердым растворам; закалка и «старение» практически не изменяют физических свойств сплавов.

2) PB (от x_P до x_B) соответствует ненасыщенным метастабильным гомогенным растворам. Закалка изменяет физические свойства сплава по сравнению с истинно равновесным P -состоянием (например, происходит упрочнение, увеличение электросопротивления и т. п. (^{5,6})), но процессы старения практически не наступают.

3) BL^* (от x_B до x_L) — метастабильные пересыщенные растворы, испытывающие после закалки микро-диффузионный распад II рода $\Pi \rightarrow K$ (старение). Закалка изменяет свойства сплава, которые в течение периода τ_{II} естественного старения сплава продолжают изменяться до определенных пределов. В процессе распада II рода ($\Pi \rightarrow \alpha' + \theta'$) выделяется высокодисперсная метастабильная фаза (θ'), а концентрация пересыщенного твердого раствора уменьшается до квази-равновесной x_B . Распаду I рода $\Pi \rightarrow P(\alpha + \theta)$, т. е. переходу закаленного сплава в истинно равновесное состояние, препятствует ничтожно малая скорость макро-диффузионных процессов.

Величина $\Delta\psi_1$ (рис. 1) соответствует разности свободных энергий для K - и P -состояний. $\Delta\psi_2$ является приближенной мерой изменения упругой энергии твердого раствора (в значительной мере ответственной за упрочнение и прочие изменения свойств) при старении закаленного сплава.

4) LM (от x_L до $x_{\max}$) — абсолютно неустойчивые (лабильные) пересыщенные твердые растворы. В дополнение к предыдущему, следует еще ожидать частичного распада (III рода) пересыщенного твердого раствора, с уменьшением концентрации последнего до x_L и выделением избыточной интерметаллической фазы, в процессе самой закалки, на протяжении относительно короткого промежутка времени $\tau_{III} \ll \tau_{II}$ **. Вследствие малости периода τ_{III} можно ожидать, что распад III рода будет отличаться от распада II рода (например, более высокой степенью дисперсности частиц, характером выделений и т. п.).

* L — точка перегиба на ψ_{II} -кривой свободной энергии.

** Неравенство $\tau_{III} \ll \tau_{II}$ основывается на качественной оценке формул, данных Б. Я. Пинесом для скорости роста зародышей при распаде пересыщенного твердого раствора (*).

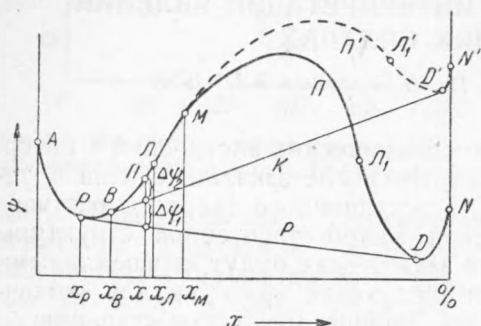


Рис. 1. Свободная энергия ψ в функции от концентрации x второго компонента сплава для Π -, K - и P -состояний

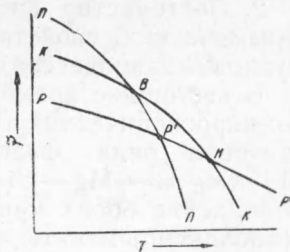


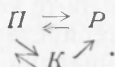
Рис. 2. Свободная энергия ψ в зависимости от температуры для Π -, K - и P -состояний

В состаренных сплавах на кривых состав — свойство следует ожидать два характерных излома: при концентрациях x_B и x_L (см. рис. 4).

На рис. 2 изображена зависимость свободной энергии от температуры для трех состояний (Π , K , P) сплава с концентрацией x в пределах $x_B < x < x_L$. Расположение Π -, K - и P -кривых следует из общей термодинамической теории фаз: а) при температурах естественного старения сплава самопроизвольно могут идти процессы лишь в направлении $\Pi \rightarrow K \rightarrow P$ (но не в обратном направлении); следовательно, $\psi_\Pi > \psi_K > \psi_P$; б) крутизна наклона ψ -кривых (при данной температуре) определяется неравенствами для энтропий: $S_\Pi > S_K > S_P > 0$; следовательно: $0 < \left| \frac{\partial \psi_P}{\partial T} \right| < \left| \frac{\partial \psi_K}{\partial T} \right| < \left| \frac{\partial \psi_\Pi}{\partial T} \right|$.

Точки P' и B пересечения кривых соответствуют температурам обратимых превращений (при отсутствии макродиффузионных процессов при нагревании или охлаждении в метастабильных фазах) — точка P' : $\Pi \rightleftharpoons P$ и точка B (точка «возврата» (8,1)): $\Pi \rightleftharpoons K$.

Из рис. 2 следует: а) температура T_B возврата всегда ниже температуры $T_{P'}$ — обратимого равновесного перехода $P \rightleftharpoons \Pi$ гетерогенного сплава в гомогенный твердый раствор; б) явление возврата ($K \rightleftharpoons \Pi$) соответствует энантиотропному метастабильному превращению, а превращение $K \rightarrow P$ (в точке H) является монотропным, согласно схеме



Микродиффузионные «фазовые» превращения II и III рода в стареющих сплавах типа $Al-Cu$ наглядно иллюстрируются диаграммой квази-равновесных (метастабильных) состояний (рис. 3б). Последняя получена проектированием характерных точек (B , L , D' и др.) на Π - и Π' -кривых свободной энергии $\psi(x)$, соответствующих различным температурам $T_1 < T_2 < T_3 < \dots$ (рис. 3а)*, на координатную плоскость $T-x$. Сплошные линии на рис. 3б соответствуют равновесной диаграмме состояния $Al-\theta-CuAl_2$, пунктирные — метастабильной диаграмме $Al-\theta'-CuAl_2$.

Линия $B_0 B_m$ — кривая растворимости метастабильной фазы в решетке алюминия (ее участок BB представляет экспериментальную кривую возврата, найденную Д. А. Петровым (8)). Линия $P_m B_m$ (солидуса) соответствует полной кристаллизации переохлажденных жидких растворов, а точка B_m — максимальной растворимости $\theta'-CuAl_2$ в α' -твердом растворе ($x_{B_m} > x_{P_m}$). Линии, отвечающие большому пересы-

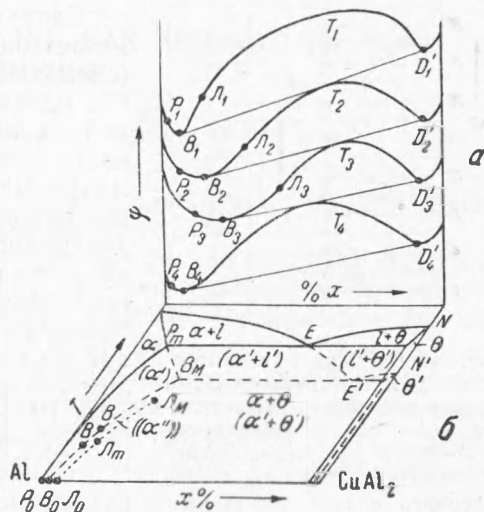


Рис. 3. Диаграмма равновесия стабильных и метастабильных фаз в стареющих сплавах ($Al-Cu$)

* На рис. 3а, для упрощения чертежа, выпущены ψ -кривые ликвидуса, ψ_P -линии и участки ψ_Π -кривых, отвечающих присутствию стабильной интерметаллической фазы $\theta-CuAl_2$. На ψ_Π' -кривых отмечены точки $P_1, P_2, P_3, \dots$, соответствующие истинно равновесным концентрациям α -твердого раствора.

щениям твердого раствора, могут иметь реальное значение при весьма больших скоростях переохлаждения жидких растворов (например, при электронской обработке металлов, получении сплавов методом вакуумного испарения и т. п.). E' — метастабильная эвтектическая точка ($x_{E'} > x_E$, $T_{E'} < T_E$), а N' — температура плавления соединения θ' -CuAl₂ ($T_{N'} < T_N$) и т. д., L_0L_m — верхняя граница существования метастабильных α' -твердых растворов (граница необратимого распада переохлажденных абсолютно неустойчивых гомогенных α'' -твердых растворов). Выделения III рода (после закалки сплава) будут растворяться лишь при температурах выше кривой B_0B_m (ниже этих температур возможна коалесценция выделений III рода).

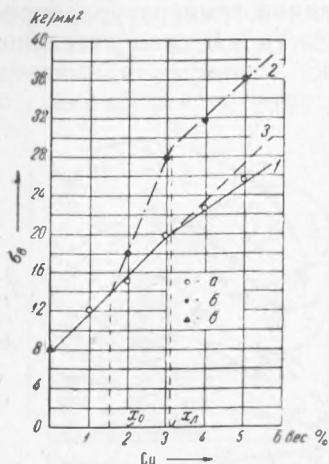


Рис. 4. Временное сопротивление разрыву закаленных и естественно состаренных сплавов (Al — Cu) в зависимости от концентрации меди. Экспериментальные точки σ_B : а — закаленного сплава (по данным Д. А. Петрова); б — состаренного сплава (по данным Д. А. Петрова); в — чистого алюминия. Кривые σ_B : 1 — для закаленных сплавов; 2 — для состаренных сплавов; 3 — экстраполяция для абсолютно неустойчивых (лабильных) гомогенных твердых растворов

старении (в сплавах Al — Ag, Al — Mg — Si) — новых, еще не объясненных явлений, обнаруженных Н. Н. Буйновым и Р. М. Леринман при большом увеличении ($\times 100\,000$) в электронном микроскопе (³).

Данная в настоящей работе качественная термодинамическая интерпретация объясняет также причину появления «точечных» выделений (III рода) в свежезакаленных Al-сплавах (Al — Cu, Al — Ag) и коалесценцию таких выделений при искусственном

Харьковский
государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
20 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Т. Конобеевский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1209 (1937); ЖЭТФ, 13, 185, 200, 418 (1943).
- ² А. Geisler and F. Keller, Metals Technology, № 10 (1946).
- ³ Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, ДАН, 74, 707, 929 (1950).
- ⁴ G. Preston, Proc. Roy. Soc., (A), 167, 526 (1938); Phil. Mag., 26, 855 (1938).
- ⁵ I. Calvet, P. Jacquet and A. Guinier, Journ. Inst. Met., 65, 121 (1939).
- ⁶ Сборн. Старение металлов под ред. Д. А. Петрова, 1936.
- ⁷ А. Б. Млодзевский, Теория фаз, 1937.
- ⁸ Д. А. Петров, Изв. сект. физ.-хим. анализа АН СССР, 16, 211 (1941).
- ⁹ Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 18, 29 (1948).