

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. ОСИПОВ и Б. П. СТОЮХИН

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ
ПЛАСТИЧЕСКОМУ ДЕФОРМИРОВАНИЮ ДВУХФАЗНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 7 I 1952)

Ранее авторы (1) приняли, 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 снижения ее за счет различных физико-химических процессов внутри металла или сплава. К этому можно добавить, что первая тенденция связана с упрочнением, а вторая — с разупрочнением материала. Результаты применения этих положений к двухфазным сплавам излагаются ниже.

На рис. 1 приведены схематические кривые свободных энергий α - и γ -фаз: F_α и F_γ соответствуют ненапряженному состоянию, $F_{\alpha n}$ и $F_{\gamma n}$ — напряженному. В последнем случае кривые смещаются вверх и в сторону меньшего содержания второго компонента в соответствующей фазе (1). Рассмотрению подлежит двухфазный сплав, соответствующий концентрации $X_{\gamma_0+\alpha_0}$. Равновесные границы фаз в этом сплаве определяются концентрациями X_{γ_0} и X_{α_0} , при которых кривые F_α и F_γ имеют общую касательную. Далее принимается, что в напряженных двухфазных сплавах снижение свободной энергии может осуществляться, главным образом, путем распада пересыщенных в напряженном состоянии фаз и диффузионного переноса вещества на границах их раздела, или, говоря иначе и в более общем виде, путем изменения характера взаимодействия сосуществующих фаз гетерогенной системы (2). Преобладание такого механизма снижения свободной энергии может иметь место, когда деформирование происходит в условиях, благоприятствующих процессам диффузии. Что касается других механизмов снижения свободной энергии, то в двухфазных сплавах при таких условиях деформирования они, вероятно, не будут играть существенной роли и ими можно пренебречь.

В случае принятой схемы расположения кривых свободной энергии (см. рис. 1) напряженная фаза γ обладает большей свободной энергией (точка C), чем напряженная фаза α (точка D); поэтому снижение свободной энергии изучаемого сплава будет происходить, главным образом, за счет уменьшения количества напряженной фазы γ и увеличения количества фазы α . При этом не исключено, что фаза α может выделяться как в ненапряженном, так и в напряженном под действием внешних сил состоянии с соответствующими кривыми свободной энергии F_α и $F_{\alpha n}$; в обоих случаях образование новых количеств α -фазы будет приводить к снижению общей свободной энергии сплава. Рассмотрим обе эти возможности.

Образование новых количеств напряженной фазы α должно приводить к энергетическому состоянию, определяемому общей касательной к кривым $F_{\gamma n}$ и $F_{\alpha n}$, тогда как возникновение ненапряженной фазы α — к состоянию, определяемому касательной к кривым $F_{\gamma n}$ и F_{α} . Для каждого из этих возможных состояний напряженная фаза γ является пересыщенной (точка C расположена выше общих касательных), и значит, ее распад будет подчиняться термодинамическим соотношениям, известным из теории распада пересыщенных твердых растворов. Согласно этой теории, изменение свободной энергии сплава $\Sigma F(a)$, происходящее по соседству с зародышем выпадающей фазы, размеры которого выражаются числом атомов и имеющим, например, кубическую форму, может быть представлено в виде одного из простейших соотношений:

$$\Sigma F(a) = -\frac{a^3 \Delta F}{N} + 6a^2 \sigma, \quad (1)$$

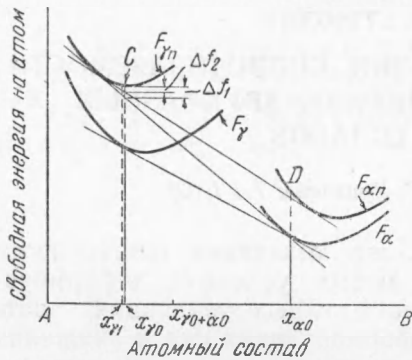


Рис. 1. Схематические кривые свободная энергия — состав

где $-\Delta F$ — уменьшение свободной энергии на грамм-атом выпадающей фазы, N — число Авогадро, σ — поверхностная энергия на атом, a — число атомов на ребре куба. Соотношение (1) применимо к распаду напряженной фазы γ как в случае выделения из нее ненапряженных, так и напряженных под действием внешних сил кристаллов фазы α . Для обоих случаев

различием в значениях поверхностной энергии σ можно пренебречь и признать за основную величину, от которой будет зависеть ход функции $\Sigma F(a)$, изменение свободной энергии ΔF . Отнесенная к одному атому сплава, эта величина равняется Δf_1 в случае выделения ненапряженной фазы α и Δf_2 в случае выделения напряженной фазы α .

Из рис. 1 можно видеть, что $\Delta f_1 > \Delta f_2$. Следовательно, и величина ΔF в соотношении (1) будет иметь большее значение в случае выделения ненапряженной фазы α . По этой причине для обоих возможных случаев распада напряженной фазы γ получится расположение кривых $\Sigma F(a)$, показанное на рис. 2. Здесь кривая 1 соответствует случаю распада фазы γ с выделением ненапряженной фазы α и кривая 2 — возможному случаю выделения напряженной фазы α . Максимум на кривой 2 расположен выше и правее максимума на кривой 1. Это означает, что распад напряженной фазы γ легче осуществим путем образования ненапряженной фазы α , чем напряженной. Этот более легкий путь распада и будет, вероятно, преобладать в тех элементарных объемах γ -фазы, где вторая фаза отсутствует.

Однако в сплаве имеется множество элементарных объемов, где уже в исходном состоянии, еще до приложения внешней нагрузки, наряду с кристаллами γ -фазы существуют кристаллы α -фазы и имеют различную величину — одни из них меньше критического размера a_{0n} , другие его превосходят. С приложением внешних сил все эти кристаллы приходят в напряженное состояние, и всякое дальнейшее изменение их размеров должно, очевидно, сопровождаться изменением свободной энергии сплава согласно кривой 2. Левая ветвь этой кривой характеризует неустойчивое состояние кристаллов. Часть мелкодисперсных напряженных кристаллов α -фазы ($a < a_{0n}$) будет растворяться, повышая пересыщение γ -фазы и способствуя ее дальнейшему распаду с образованием ненапряженной α -фазы. Следствием этого

последовательно будут сначала понижение свободной энергии (разупрочнение) сплава в соответствии с левой ветвью кривой 2 и затем новое повышение (упрочнение) в соответствии с левой ветвью кривой 1. Другая часть мелкодисперсных кристаллов не будет растворяться, а будет расти до устойчивого размера a_{0n} и дальше. Рост этих кристаллов до размера a_{0n} будет повышать свободную энергию сплава и, следовательно, упрочнять его. Наоборот, все кристаллы α -фазы, исходный размер которых превосходит критическую величину ($a > a_{0n}$), в напряженном состоянии устойчивы и все способны к дальнейшему росту. Увеличение их размеров все время будет сопровождаться падением свободной энергии сплава в соответствии с правой ветвью кривой 2 и, следовательно, его разупрочнением (1).

Только что отмеченные связи между процессами растворения или роста кристаллов и процессами разупрочнения или упрочнения сплава в свете развиваемых нами представлений коротко можно выразить так: всякие изменения в состоянии взаимодействующих фаз будут способствовать упрочнению сплава, если они сопровождаются повышением свободной энергии, и, наоборот, его разупрочнению, если они сопровождаются понижением свободной энергии сплава.

Ясно, что всякий рост уже имеющихся напряженных кристаллов фазы α , будет ли их исходный размер меньше или больше величины a_{0n} , возможен только за счет диффузионного переноса вещества из напряженной фазы γ , т. е. за счет ее распада на границах раздела с фазой α . Термодинамически такой распад вполне возможен, так как он приводит к общему падению свободной энергии сплава, определяемому величиной Δf_2 (рис. 1). Вместо распада γ -фазы на границах ее раздела с α -фазой здесь можно говорить также о наличии и действии «осадительного» механизма пластичности, понятие о котором, наряду с понятием «растворного» механизма, ввел А. А. Бочвар (2).

Теперь очевидна неодинаковая роль мелкодисперсных и крупных кристаллов взаимодействующих фаз. Роль «упрочняющей» вторая фаза может выполнять только тогда, когда она находится в мелкодисперсном состоянии и размеры ее кристаллов не превосходят критической для данных условий деформирования величины a_{0n} . Однако мелкодисперсных кристаллов второй фазы может не быть в исходном состоянии сплава или же они могут перерасти этот размер в процессе длительного деформирования. Тогда эта фаза будет играть уже роль «разупрочняющей».

Изложенное позволяет уточнить существующие представления о «растворно-осадительном» механизме пластичности следующим образом. Нельзя делать всеобщее утверждение, что диффузионный перенос вещества на границах раздела взаимодействующих фаз всегда будет способствовать пластическому деформированию многофазной смеси. Такой перенос вещества в сторону одной из фаз, когда она находится в мелкодисперсном напряженном состоянии и размеры ее кристаллов не превосходят критической для данных условий деформирования величины a_{0n} , сопровождается увеличением свободной энергии сплава и приводит тем самым к его упрочнению. По своим следствиям перенос вещества в этом случае аналогичен первым стадиям процесса старения сплавов, когда сопротивляемость их пластическому деформированию возрастает. Наоборот, перенос вещества в сторону той же самой фазы, когда она имеет крупнокристаллическое строение и размеры ее

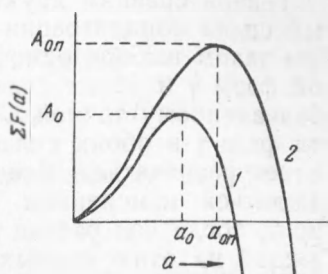


Рис. 2. Изменение свободной энергии $\Sigma F(a)$ при образовании непонапряженных (1) и напряженных (2) зародышей

кристаллов превосходят величину a_{0n} , сопровождается падением свободной энергии и поэтому разупрочнением сплава. Только в этом последнем случае диффузионный перенос вещества сопровождается уменьшением сопротивляемости двухфазного сплава пластическому деформированию. Следовательно, одна из взаимодействующих фаз может рассматриваться в качестве упрочняющей только в ее мелкодисперсном состоянии. Для конкретной металлической системы размер кристаллов, благоприятствующих упрочнению, есть функция напряженности сплава и для каждого напряженного состояния не должен превосходить характерный для него критический размер a_{0n} . Сверх этого размера кристаллы второй фазы только разупрочняют сплав и способствуют его пластическому деформированию.

Теперь сравним двухфазный сплав концентрации $X_{\gamma_0+\alpha_0}$ и однофазный сплав концентрации X_{γ_0} , мало отличающейся от концентрации X_{γ_0} . При таком выборе однофазного сплава свободные энергии напряженной фазы γ в обоих сплавах мало различаются и близки к значению, обозначенному точкой C на рис. 1. При действии заданных внешних сил фаза γ в обоих сплавах будет термодинамически неустойчива и начнет распадаться. Ясно, что распад однофазного сплава будет сопровождаться изменением свободной энергии сплава по кривой I на рис. 2, тогда как распад γ -фазы в двухфазном сплаве — по кривым I и 2. Каждой из этих кривых соответствует определенный термодинамический критерий сопротивляемости пластическому деформированию (1):

$$W_1 = \frac{A_0}{a_0} = \frac{8N\sigma^2}{\Delta F_1}, \quad (2)$$

$$W_2 = \frac{A_{0n}}{a_{0n}} = \frac{8N\sigma^2}{\Delta F_2}. \quad (3)$$

Так как $\Delta F_1 > \Delta F_2$, то $W_1 < W_2$. Последнее неравенство означает, что в двухфазном сплаве на границах раздела взаимодействующих фаз сопротивляемость пластическому деформированию больше, чем вне этих границ, и больше, чем в любом элементарном объеме смежного по диаграмме состояния однофазного сплава предельного насыщения. Как уже сказано выше, это положение будет справедливым только при условии мелкодисперсного состояния второй фазы ($a < a_{0n}$). Иначе можно сказать так: в условиях существенного развития диффузионных процессов переход от сплавов однофазной области твердого раствора к сплавам смежной по диаграмме состояния двухфазной области должен сопровождаться повышением сопротивляемости пластическому деформированию, если вторая фаза имеет мелкодисперсное состояние, определяемое критическим размером a_{0n} ; при наличии более крупных кристаллов второй фазы переход в двухфазную область не может сопровождаться ростом сопротивляемости сплавов пластическому деформированию, если не окажет влияния старение вне контакта с этими крупными кристаллами.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Поступило
3 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Осипов и Б. П. Стоюхин, ДАН, 80, № 4 (1951). ² А. А. Бочвар, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1948).