

К ВОПРОСУ О "МЕРЦАНИИ" ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НЕИЗОМОРФНО РАСПАДАЮЩЕГОСЯ СПЛАВА ПРИ ИХ НАБЛЮДЕНИИ В "ТЕМНОМ ПОЛЕ"

С.М.Комаров

*Бюро моделирования технологии материалов
121002 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 августа 1993 г.

Изложены основные экспериментальные данные о явлениях, связанных с переориентировкой дисперсных частиц, образовавшихся в неизоморфно распадающемся сплаве в результате превращения с тетрагональной кристаллогеометрией. Предложена гипотеза о механизме этой переориентировки.

Известно довольно много систем, в которых в результате неизоморфного фазового превращения (ФП) образуются дисперсные частицы новой фазы, например Ni-Be, Cu-Be, CoPt, ZrO₂-Y₂O₃, ВТСП типа YBCO, Mn-Cu и другие материалы с предмартенситными состояниями. В простейшем случае неизоморфного ФП – при его тетрагональной кристаллогеометрии – тензор деформации, описывающей перестройку решетки матрицы в решетку фазы, имеет вид: $\epsilon_{ij}^t = 0$, $\epsilon_{ii}^t = \epsilon_{jj}^t = \epsilon_{ll}^t/t$; $i, j, l = 1, 2, 3$. Поскольку ось тетрагональности l может быть направлена вдоль любой из трех осей системы координат, при фазовом превращении с такой кристаллогеометрией возможно образование частиц трех различных ориентировок.

При электронно-микроскопическом исследовании некоторых из этих сплавов удастся выявить дифракционные рефлексы, образуемые частицами только одной ориентировки. Соответственно, на темнопольном изображении, полученном в этом рефлексе, будут "светиться" только частицы этой ориентировки, а при многократном изменении ориентировки частицы будут "мерцать".

Исследования, проведенные методом темнопольной электронной микроскопии на сплавах Cu-2%Be, Ni-2%Be и CoPt [1-3], выявили, что система образующихся при таком ФП дисперсных частиц претерпевает весьма сложную эволюцию под влиянием упругого взаимодействия.

Сначала образуется однородное хаотическое пространственное распределение частиц трех ориентировок, в котором ось тетрагональности каждой частицы случайным образом ориентирована вдоль одной из координатных осей. Затем система частиц теряет однородность как в распределении частиц по ориентировкам, так и в пространственном распределении: образуются большие (1-10 мкм) области, в которых присутствуют частицы только двух ориентировок – ДО-блоки. Пространственное распределение частиц в ДО-блоках обладает ярко выраженной периодичностью и в первом приближении может быть описано ОЦТ или БЦТ [2] макрорешеткой. На заключительной стадии развития структуры ДО-блоки распадаются на МО-блоки – области, занятые частицами только одной ориентировки, пространственное распределение которых может быть описано ОЦР [4] или БЦР [3] макрорешеткой.

Для формирования на месте исходного хаотического распределения ДО- и МО-блоков дисперсные частицы должны иметь возможность перемещаться

в пространстве и изменять свою ориентировку. Первый механизм – диффузионное переползание – весьма хорошо описан, а второй до сих пор не рассматривался, поэтому остановимся на нем более подробно.

В настоящее время известно по крайней мере два явления, в которых наиболее ярко проявляется способность частиц многократно изменять свою ориентировку. Во-первых, это последовательность развития структуры в стареющих сплавах типа бериллиевой бронзы [1-3]. В случае, если переориентировка частиц невозможна – ДО- и МО-блоки не смогут образоваться на месте изначально однородного распределения. Во-вторых, "мерцание" частиц с частотой 1-10 Гц под влиянием "хаотического процесса", непосредственно наблюдали при изучении *in situ* сплава Mn-Cu-Al [5]. В обоих случаях переориентировка возможна либо за счет резервов упругой энергии системы частиц, либо при наличии некоей внешней силы, производящей над частицей работу по переориентировке. Для выбора того или иного механизма необходимо оценить изменение энергии частицы при ее переориентировке.

Для того чтобы изменить ориентировку частицы, необходимо деформировать ее решетку. При этой деформации полная упругая энергия частицы будет состоять из трех слагаемых:

$$E^{\text{particle}} = E^{\text{deformation}} + E^{\text{self}} + E^{\text{interaction}}. \quad (1)$$

При расчете воспользуемся обычным при рассмотрении проблем упругого взаимодействия дисперсных частиц приближением равенства упругих постоянных матрицы и фазы, а также приближением сферических частиц [6-8].

В случае тетрагонального тензора деформации:

$$E^{\text{deformation}} = 1/2 V C_{11} (\epsilon^p)^2 [(t^p)^2 + 4t^p(\kappa - 1) + 2\kappa], \quad (2)$$

где $\kappa = 1 + C_{12}/C_{11}$, C_{12} , C_{11} – упругие постоянные, t^p – степень тетрагональности деформации решетки фазы, ϵ^p – компонента тензора этой деформации, V – объем частицы. Выражение для собственной энергии в рассматриваемом случае следует из общего выражения [6]:

$$E^{\text{self}} = 1/2 V C_{11} (\epsilon^t)^2 (1 - P) \int \int ((t^2 + 4t(\kappa - 1) + 2\kappa) - \Phi(\vec{\nu})) \sin(\theta) d\theta d\psi, \quad (3)$$

где $\Phi(\nu)$ – сложная функция [7], зависящая от упругих постоянных, степени тетрагональности деформации превращения и направлений системы координат, $\vec{\nu}$ – единичный вектор системы координат, t – степень тетрагональности деформации превращения, ϵ^t – компонента этого тензора, P – объемная доля частиц.

Выражение для энергии упругого взаимодействия между частицами имеет вид [6]

$$E^{\text{interaction}} = -1/2 V C_{11} (\epsilon^t)^2 \int \int \int \Phi(\vec{\nu}) F_1(\mathbf{k}) F_2(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3k / (2\pi)^3, \quad (4)$$

где $F_i(\mathbf{k})$ – Фурье-образ формы частицы, \mathbf{r} – вектор, связывающий центры частиц. Формулу (4) использовать для расчета весьма трудно, поэтому мы воспользуемся приближенными аналитическими выражениями парного потенциала [7,8].

Для получения количественных оценок упругой энергии рассмотрим хорошо изученный сплав Ni-2%Be. В нем при старении из ГЦК-твердого раствора выделяется упорядоченная по типу B2 фаза NiBe, решетка которой связана с решеткой матрицы Бейновским ориентационным соотношением. В результате, как показано в [1,3], $t = -4,76$, а $\epsilon^t = 0,056$. Объемная доля фазы составляет $\sim 20\%$ [9]. При расчете будем использовать значения упругих постоянных Ni [10]: $\kappa = 1,63$, $C_{11} = 251,2$ ГПа. Дисперсные частицы фазы NiBe имеют форму сфероида с длиной главной оси 1,2 нм и соотношением осей $\sim 1/2$ [9]. Подставляя соответствующие значения в выражение для общего множителя в формулах (2)-(4), получаем, что $1/2 VC_{11}(\epsilon^t)^2 = 5,27 \cdot 10^{-2}$ эВ/атом или 7,5 эВ на частицу фазы. Остальные члены формул (2)-(4) не имеют размерностей.

В исходном состоянии, когда решетка частицы искажена только за счет ее взаимодействия с решеткой матрицы или с другими частицами, энергия деформации равна нулю. Численно интегрируя (3), получим, что $E^{\text{self}} = 55,65$ эВ. Средняя энергия упругого взаимодействия частиц однородного хаотического пространственного распределения, полученная с использованием парного потенциала [7,8] при усреднении по ~ 8000 частиц, оказалась равна $-4,99$ эВ [8], а минимальное и максимальное значения энергии соответственно $+11,7$ и $-18,45$ эВ. Таким образом, в исходном состоянии $E_{\text{average}}^{\text{particle}} = 50,66$, $E_{\text{max}}^{\text{particle}} = 67,35$, а $E_{\text{min}}^{\text{particle}} = 37,2$ эВ.

Предположим, что тензор деформации, осуществляющей переориентировку частицы, имеет тетрагональную симметрию. Тогда частица проходит через "изоморфное" состояние, в котором ее решетка связана с решеткой матрицы тензором деформации с $t = 1$. Из этого состояния частица может перейти в состояние с любой из трех возможных ориентировок оси тетрагональности.

Минимуму суммы собственной энергии частицы в "изоморфном" состоянии и энергии деформации ее до этого состояния соответствует тензор деформации с $\epsilon^p = -0,1310$ и $t^p = -1,89$ (что близко к значению t для чистого сдвига: -2). Величина деформации отсчитывается от состояния недеформированной частицы. В таком "изоморфном" состоянии частица имеет $E^{\text{particle}} = 85,05$ эВ, что на $\sim 70\%$, $\sim 25\%$ и $\sim 130\%$ больше, чем соответственно среднее, максимальное и минимальное значения полной упругой энергии частицы в исходном состоянии.

Полученные оценки показывают, что на пути переориентировки частицы имеется весьма высокий активационный барьер, преодоление которого только с помощью упругого взаимодействия невозможно. Значит, "мерцание" частиц вызвано некоей внешней, по отношению к системе упруго-взаимодействующих частиц, силой, внешним объектом.

На основании приведенных выше экспериментальных данных можно высказать предположения о некоторых свойствах этого объекта.

1. Для того, чтобы частица в результате взаимодействия с ним смогла достигнуть переходного состояния, а затем довершить переориентировку, он должен осуществлять объемную деформацию кристаллической решетки частицы.

2. В опытах [5] было зафиксировано, что частицы "мерцают" по отдельности, а не группами. Значит, размер объекта не должен превышать среднего расстояния между частицами, что составляет $\sim 1,5 - 2$ диаметра частицы или $\sim 5 - 10$ периодов решетки.

3. Объекты должны обладать высокой подвижностью, а их количество в

материале довольно большое – в противном случае частицы не смогли бы "мерцать" с частотой $1 - 10$ Гц [5].

4. Данные [1-3] о формировании в сплавах типа бериллиевой бронзы весьма стабильных регулярных структур из частиц двух и одной ориентировки позволяют оценить энергию этих объектов.

Используя [7,8], а также приведенную выше оценку для собственной упругой энергии частицы, получаем, что минимальная упругая энергия частиц в Ni-2%Be, объединенных в макрорешетку с минимальной энергией взаимодействия, составляет около 32,5 эВ. Если бы в сплаве было много объектов, способных переориентировать частицы с такой энергией, регулярная структура ДО- и МО-блоков оказалась бы нестабильной и на темнопольных изображениях структуры не наблюдали бы четкого твидового контраста. Видимо, величина 50–52 эВ может служить верхней оценкой для спектра энергий объектов. С другой стороны, для того чтобы процесс переориентировки смог развиваться, необходимо, чтобы имелось много объектов, легко переориентирующих большинство частиц хаотического пространственного распределения, то есть с энергией, большей 30–35 эВ.

В результате интересующий нас спектр энергий в случае сплава на основе никеля лежит в пределах 30–50 эВ на объем частицы фазы или 0,21–0,35 эВ на один атом. Для сравнения стоит отметить, что фононы с частотой Дебая для никеля имеют энергию 0,04 эВ, плотность упругой энергии ядра винтовой дислокации можно оценить в 0,02–0,03 эВ/атом, а энергия вакансии в никеле составляет 1,6 эВ [11]. Таким образом, энергия гипотетического объекта отличается от энергии других известных объектов, способных деформировать кристаллическую решетку.

5. Возможно, гипотетические объекты имеют ту же природу, что и экспериментально зафиксированные в опытах по изучению особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей в монокристаллах $KMnF_3$, V_3Si , Mo, Nb, KCl, LiF, NaCl, Fe-31,2 ат.%Ni, – "протяженные подвижные объекты из атомов, а именно цепочки или плоскости, атомы которых при тепловых колебаниях движутся скоррелировано и в пределах объекта сохраняют когерентность атомной структуры" [12-14]. К сожалению, методика [12-14] не применима для наблюдения аналогичных трехмерных объектов, в то время как гипотетические объекты должны осуществлять объемную деформацию окружающей решетки.

Таким образом, для объяснения механизма переориентировки дисперсных частиц, образовавшихся в неизоморфно-распадающемся сплаве в результате превращения с тетрагональной кристаллогеометрией, мы вынуждены предложить следующую гипотезу.

В твердом теле, претерпевающим фазовое превращение с тетрагональной кристаллогеометрией существуют деформационные объекты (Д-объекты): области локализованной деформации кристаллической решетки матрицы, имеющие размер порядка десяти межатомных расстояний, способные перемещаться по кристаллу и взаимодействовать с дисперсными частицами фазы. Главной характеристикой Д-объекта служит тензор деформации кристаллической решетки, которую осуществляет Д-объект в месте своего расположения.

1. Ю.Д.Тяпкин, В.Д.Плахтий, *Металлофизика* 9, №3, 29 (1987).

2. В.Д.Плахтий и др., *Металлофизика* 3, №3, 119 (1981).

3. В.Д.Плахтий, Ю.Д.Тяпкин, *Металлофизика* **7**, №1, 101 (1985).
4. Yu.D.Tiapkin et al., *Scripta Met.* **8**, 1171 (1974).
5. D.M.Farkas et al., *Acta Met. Mat.* **38**, 1883 (1990).
6. А.Г.Хачатурян, Г.А.Шаталов, *ФГТ* **11**, 159 (1969).
7. Е.И.Малиенко, С.М.Комаров, *ФММ* №7, 36 (1990).
8. E.I.Malienko and S.M.Komarov, *Acta Met. Mat.*, to be published.
9. Ю.Д.Тяпкин и др., *Кристаллография* **6**, 560 (1961).
10. G.Simmons and H.Wang, *Single crystals elastic constants and calculated aggregate properties*, London, M.I.T. Press, 1971.
11. М.А.Штремель, *Прочность сплавов, ч.1. Дефекты решетки*, М.: *Металлургия*, 1982.
12. F.A.Kassan-Ogly and V.E.Naish, *Acta Crystall.* **B42**, 297 (1986).
13. Ф.А.Кассан-Оглы и др., *ФММ* **67**, 451 (1989).
14. Ф.А.Кассан-Оглы и др., *ФММ* **5**, 145 (1990).