

путем совместного кручения и растяжения (сжатия) образцов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Богатов А.А. Механические свойства и модели разрушения металлов. Учебное пособие для вузов. – Екатеринбург: изд. УГТУ–УПИ, 2002. – 329 с.

2. Богатов А.А., Мижирицкий О.И., Смирнов С.В. Ресурс пластичности металлов при обработке давлением. – М.: Металлургия, 1984. – 144 с.
3. Боткин А.В., Бикбулатова В.З., Степин П.С. // Кузнечно-штамповочное производство. 2008. № 11. С. 24 – 27.

© 2013 г. А.В. Боткин, Р.З. Валиев,
А.А. Кубликова, С.В. Дубинина
Поступила 24 января 2013 г.

УДК 669.018:539.2

**А.И. Потекаев¹, В.В. Кулагина², М.Д. Старостенков³,
А.А. Клопотов¹, Т.Н. Маркова⁴, М.М. Морозов⁴**

¹ Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета

² Сибирский государственный медицинский университет (г. Томск)

³ Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

⁴ Сибирский государственный индустриальный университет

СЛАБОУСТОЙЧИВЫЕ ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОРЯДОК – БЕСПОРЯДОК И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В СПЛАВЕ Cu_3Au

Аннотация. Исследованы слабуюстойчивые состояния и особенности структурных изменений в области фазовых переходов на примере бинарного сплава Cu_3Au . Выявлены особенности термоактивируемых перестроек структуры на микро-, нано- и макроструктурных уровнях бинарного сплава Cu_3Au при отклонении от стехиометрического состава. Показано, что в окрестности структурно-фазовых превращений в сплавах Cu_3Au в области 75 % Cu (ат.) реализуются слабуюстойчивые состояния, в которых наблюдается целый спектр аномальных явлений, подготавливающих систему к превращению.

Ключевые слова: слабуюстойчивые состояния, структурные перестройки, фазовые переходы.

LOW-STABILITY PRE-TRANSITIONAL STATES, PHASE ORDER-DISORDER TRANSITION AND STRUCTURAL TRANSFORMATION IN Cu_3Au ALLOY

Abstract. The low-stability states and structural peculiarities in the phase transition area of the Cu_3Au binary alloy are investigated. The thermal reconstruction characteristics of the binary alloy in case of its stoichiometric composition deviation were revealed on the micro, nano and macro structural scales. It is shown that in the vicinity of the structural phase transition of the Cu_3Au alloy at the 25 at. % Au domain the low-stability states arise which exhibits the whole range of abnormal phenomena responsible for the system transformation inducement.

Keywords: low-stability states, structural reconstructions, phase transitions.

Фазовый переход порядок – беспорядок – это один из типов важных фазовых переходов, происходящих в металлических сплавах, причем отличительными чертами такого перехода являются диффузионный характер превращения и взаимосвязь дальнего и ближнего порядков в расположении атомов с группами симметрии фаз, т.е. структурными особенностями системы. Исследования природы и закономерностей превращений порядок – беспорядок в металлических системах были начаты в начале XX столетия и продолжают в настоящее время. Сохранение интереса к фазовым переходам порядок – беспорядок определяется тем, что эти превращения существенно влия-

ют на свойства сплавов и достаточно широко распространены.

Ряд обзорных работ, посвященных проблеме атомного упорядочения и его влиянию на свойства сплавов, написаны в разное время (например, работы [1 – 21]), диссертация Н.В. Горлова¹). Однако пока слабо изучены структурно-фазовые состояния вблизи фазового перехода порядок – беспорядок и взаимовлияние фазового перехода и структурных превращений в этих слабуюстойчивых состояниях.

По этой причине в настоящей работе была поставлена задача изучить одновременно на микро-, нано- и макроуровнях слабуюстойчивые предпереходные состояния, фазовые переходы порядок – беспорядок и структурные перестройки в сплаве типа Cu_3Au в зависимости от температуры и состава системы.

¹ Горлова Н.В. Моделирование на ЭВМ плоских дефектов в упорядоченных сплавах типа A_3B и $\text{A}_3\text{B}(\text{C})$. Автореф. дис. к.ф.-м.н. – Томск, 1987. – 20 с.

В качестве объекта исследования выбран традиционный бинарный сплав Cu_3Au , так как по нему накоплен большой объем информации [1 – 21].

Основываясь на диффузионном характере процесса перехода порядок – беспорядок, естественно предполагать вакансионный механизм диффузии. Однако следует учесть, что при задании в модельной системе концентрации вакансий, близкой к экспериментальной, процесс упорядочения идет очень интенсивно. Для изучения деталей процесса целесообразно «затормозить» диффузию, задавая в модели заниженную концентрацию вакансий.

Если исходить из неупорядоченного состояния системы, то становится возможным получение при использовании стохастического метода Монте-Карло равновесных конфигураций системы с заданными концентрациями компонент в некотором интервале температур.

В качестве объектов исследования выбраны модельные бинарные сплавы системы $\text{Cu} - \text{Au}$ с содержанием 70, 75 и 80 % Cu (ат.) – варианты 1 – 3 соответственно. Сплавы обладают ГЦК-решеткой, причем сплав стехиометрического состава в полностью упорядоченном состоянии имеет сверхструктуру L1_2 , а в неупорядоченном – структуру A1 .

Атомы сплава находятся в узлах решетки в соответствии с заданными концентрациями компонент, причем исходное состояние – неупорядоченное. Размер расчетного блока кристалла составляет $36 \times 36 \times 36$ элементарных ячеек ГЦК-решетки, число атомов примерно $2 \cdot 10^5$, на границы расчетного блока накладываются периодические условия. Температура задается постоянной и одинаковой во всем расчетном блоке. Так как при моделировании процесса структурной перестройки атомов используется вакансионный механизм диффузии, то в сплав случайным образом вводится одна вакансия (что составляет концентрацию порядка $0,55 \cdot 10^{-6}$), радиус перескока атомов ограничивается двумя координационными сферами (как наиболее вероятными).

В модели парного взаимодействия конфигурационная энергия E бинарного сплава имеет следующий вид:

$$E = - \sum_{i=1}^{N_s} [N_{AA}^i \phi_{AA}^i + N_{BB}^i \phi_{BB}^i + N_{AB}^i \phi_{AB}^i],$$

где $\phi_{AA}^i, \phi_{BB}^i, \phi_{AB}^i$ – взятые с обратным знаком энергии взаимодействия пар атомов AA, BB, AB соответственно на расстоянии, равном радиусу i -ой координационной сферы; $N_{AA}^i, N_{BB}^i, N_{AB}^i$ – число пар атомов AA, BB, AB в i -ой координационной сфере; N_s – учитываемое число сфер взаимодействия.

Из исходного неупорядоченного состояния системы с использованием стохастического метода Монте-Карло были получены равновесные конфигурации с заданными концентрациями компонент (варианты 1 – 3).

Состояние сплава считали равновесным и устойчивым, если характеризующие систему параметры (энергия, параметры порядка, энтропия) оставались неизменными сколь угодно долго, при этом система не могла выйти из этого состояния без внешних воздействий. Если обычно в качестве критерия достижения равновесия рассматривается условие достижения экстремума какой-либо макроскопической характеристикой, то в данном подходе динамическое поведение системы заменяется набором дискретных состояний, в которых один шаг итерации соответствует одному акту самодиффузии атомов по вакансионному механизму. При этом на каждом шаге рассчитывается вероятность того, что один из расположенных вблизи вакантного узла атомов займет его место, причем вероятность P_{ij} перескока атома i в вакантный узел j решетки экспоненциально зависит от температуры

$$P_{ij} = A \exp \left(- \frac{\Delta E_{\max} - \Delta E_v^{ij}}{kT} \right),$$

где A – нормировочный множитель; ΔE_{\max} – максимальное значение из всех ΔE_v^{ij} ; ΔE_v^{ij} – высвобождаемая (затрачиваемая) энергии; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Сумма вероятностей перескоков атомов, расположенных на расстоянии первой и второй координационной сфер от вакантного узла, равна единице, т.е. $\sum_{ij} P_{ij} = 1$, где n – число атомов на первой и второй координационных сферах. Величина высвобождаемой (затрачиваемой) энергии ΔE_v^{ij} оценивается для каждого атома i , окружающего вакансию j на первой и второй координационных сферах, равна разности энергии связи атома i в положении вакантного узла (E_k^{ij}) и энергии связи атома i в положении до перескока (E_n^{ij}), т.е. $\Delta E_v^{ij} = E_k^{ij} - E_n^{ij}$. В результате из всех значений ΔE_v^{ij} выбирается максимальное, обозначаемое как ΔE_{\max}^{ij} .

Для идентификации формирующихся в ходе структурных изменений фаз (в данном случае A_3B, AB, AB_3 и фаз чистых компонент) использовали прием, основанный на определении соответствующего каждой структуре числа связей различных пар атомов на первой координационной сфере [22].

Для описания изменения состояния сплава использованы понятия домена, кластера, межфазных и антифазных границ. В дальнейшем упорядоченная фаза будет характеризоваться числом, размером и формой доменных структур, причем доменами будем считать части кристалла, упорядоченные по типу A_3B . При этом домены могут иметь различную ориентацию, могут быть сдвинуты друг относительно друга; такие домены являются антифазными по отношению друг к другу. Заметим, что в сверхструктуре L1_2 их может быть четыре, они различаются по расположению атома второй

компоненты в элементарной ячейке кристаллической решетки сверхструктуры.

Будем считать, что кластер представляет собой неупорядоченную структуру, содержит разноразные атомы, у которых число связей пар атомов на первой координационной сфере не соответствует числу пар упорядоченной фазы A_3B . Атомы кластеров, точечные дефекты замещения составляют неупорядоченную фазу. Поверхность раздела между двумя антифазными доменами определим как антифазную границу, а область раздела упорядоченной и неупорядоченной фаз – как межфазную границу. «Полуупорядоченная» фаза включает в себя антифазные и межфазные границы.

Свободная энергия определяется как функция от дальнего порядка

$$F(\eta) = E - TS(\eta),$$

где T – температура; S – конфигурационная энтропия [2, 4].

Для исследования термоактивированной перестройки атомной структуры сплава был проведен компьютерный эксперимент по следующей схеме. На первом шаге формировали три типа стартовых блоков кристалла, в каждый из которых вводили одну вакансию. Затем задавали температуру, запускали вакансионный механизм диффузии атомов по методу Монте-Карло. При этом энергия межатомного взаимодействия была протабулирована по расстоянию до трех координационных сфер с помощью потенциальной функции Морзе и ее параметров из работ [21, 22]. Термоактивацию системы проводили ступенчато от 500 до 900 К с шагом $\Delta T = 50$ К в течение 10^8 итераций для каждой температуры в каждом из трех расчетных блоков. При низких температурах наблюдали процесс упорядочения, а при повышенных температурах после достижения некоторого упорядоченного состояния, зависящего от состава сплава, – процесс разупорядочения.

Были рассчитаны зависимости от температуры свободной энергии, конфигурационной энергии и конфигурационной энтропии. Анализ показал, что для сплава стехиометрического состава упорядоченное состояние термодинамически предпочтительнее смеси фаз с содержанием 70 и 80 % Cu (ат.), что и естественно для системы Cu – Au.

Особенности процесса упорядочения – разупорядочения сплавов системы Cu – Au вблизи состава Cu_3Au

Предложенная модель и метод исследования позволяют изучать микроскопическую картину процесса упорядочения – разупорядочения при каждой выбранной температуре и заданном составе сплава.

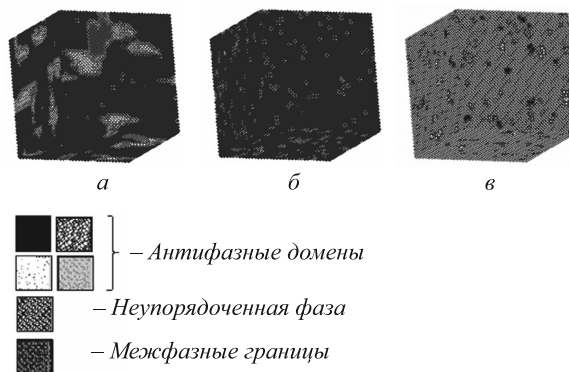
Изменение концентрации компонент сплава существенно влияет на формирование порядка в распределении

атомов в кристалле и условия реализации различных механизмов фазового перехода порядок – беспорядок, образование переходных структур и состояний сплава.

На рисунке показаны структурные элементы упорядоченной, неупорядоченной и «полуупорядоченной» фаз, причем последнюю составляют атомы на границах при их выходе на поверхность. Различными оттенками выделена доменная структура, а серым цветом окрашены кластеры, точечные дефекты замещения и их комплексы, межфазные и антифазные границы.

В случае сплава стехиометрического состава при температуре ниже 500 – 550 К наряду с крупным доменом образуются антифазные домены мелкого и среднего размеров (см. рисунок, поз. *a*). Отметим, что антифазные домены окружены тонкой прослойкой антифазных границ, которые, мигрируя, вносят существенный вклад в процесс упорядочения атомов. Наблюдается тенденция к поглощению крупным доменом своих антифазных «соседей», идет уменьшение объема мелких и средних доменов. Первыми размываются тонкие плоские домены, а наиболее стабильными являются домены правильной округлой формы крупного размера. Структурная трансформация происходит в основном за счет миграции антифазных границ, увеличения объема упорядоченной фазы и поглощения сегрегационных доменов. При повышении температуры до 600 – 850 К сохраняется монодоменная структура с образованием небольшой доли неупорядоченной фазы. Особенности разупорядочения связаны с образованием потока точечных дефектов и их комплексов. При температуре 900 К сплав полностью разупорядочивается, наблюдается незначительный процесс образования микродоменов, зародышей новой фазы.

В сплаве, содержащем 70 % Cu, доля кластеров уменьшается от минимального значения 40 % еще на 15 – 20 % за счет образования «полуупорядоченной» фазы (в виде межфазных границ). Сплав имеет только внутримолекулярный дальний порядок, причем процесс упорядочения проходит аналогично случаю стехиометрического состава, но с большей долей «полуупорядо-



Распределение структурных элементов упорядоченной, неупорядоченной фаз и граничных атомов, образующих «полуупорядоченную» фазу в сплаве Cu_3Au при температуре 550 К (*a*), 750 К (*б*) и 900 К (*в*)

ченной» фазы. Укрупнение доменов происходит за счет роста доменов с добавлением атомов из межфазной границы либо сегрегаций. Основное взаимодействие между доменами происходит посредством межфазной границы. Между доменами образуется широкая межфазная граница, которая перестраивается в один из антифазных доменов более крупного размера. Образовавшиеся домены имеют большую плотность точечных дефектов замещения и микрокластеров с относительно большими областями упорядоченной фазы. В процессе упорядочения при относительно низких температурах межфазные границы относительно быстро перестраиваются в упорядоченную негомогенную область. В процессе разупорядочения с ростом температуры межфазные границы также быстро перестраиваются в неупорядоченную фазу.

В сплаве, содержащем 80 % Cu, неупорядоченная фаза составляет около 55 % при температуре 600 К, остальная часть системы состоит в основном из двух относительно крупных доменов (около 20 %), на межфазных границах наблюдаются мелкие сегрегации. С повышением температуры происходит увеличение доли неупорядоченной фазы, включается процесс разупорядочения, мелкие и средние домены аннигилируют, два крупных разрушаются. Как вблизи границы, так и внутри домена наблюдается образование дефектов и их комплексов. Основное взаимодействие происходит на межфазной границе между упорядоченной и неупорядоченной фазами. Межфазная граница имеет лабиринтную структуру, которая в процессе разупорядочения при росте температуры внедряется в упорядоченную область. Во всем интервале температуры наблюдается выделение чистой меди (примерно до 3 %).

Анализ структуры фаз

В процессе термоактивации наблюдаются особенности кинетики. В результате становится возможным провести структурный анализ упорядоченной, неупорядоченной и «полуупорядоченной» фаз, последняя из которых содержит антифазные и межфазные границы.

В рассматриваемом сплаве формируется четыре типа доменов. В сплаве стехиометрического состава при температуре 500 К наблюдается формирование всех четырех типов доменов с преобладанием одного. С ростом температуры увеличивается размер большего домена, уменьшаются домены меньшего размера. При температуре фазового перехода порядок – беспорядок ($T = 700$ К) сплав имеет монодоменную структуру (порядка 95 % объема), а при повышении температуры наблюдается размытие домена. Аналогичные изменения доменной структуры отмечены в бинарном сплаве при содержании 70 % Cu: при температуре 650 К остается только один монодомен, максимальный размер которого составляет 47 % объема. В случае сплава, содержащего 80 % Cu, происходит распад на два типа доменов,

максимальные размеры которых при 600 К составляют 24 и 20 % соответственно. Во всех случаях при повышении температуры выше критической наблюдается разрушение доменов. Температура, при которой параметр дальнего порядка достигает максимального значения, соответствует температуре, при которой доменная структура имеет наибольший объем.

В настоящей работе было построено и проанализировано распределение атомов по структурам неупорядоченной и «полуупорядоченной» фаз, последняя из которых содержит межфазные и антифазные границы. Доля атомов, принадлежащих граничной области доменов, оказывается наибольшей для сплава при содержании 70 % Cu (вариант 1) в интервале температур от 600 до 750 К.

В сплаве стехиометрического состава вблизи критической температуры ($T = 700$ К) отмечается превышение доли граничных атомов «полуупорядоченной» фазы над неупорядоченной. С повышением температуры в процесс разупорядочения включаются механизмы, связанные с фасетированием антифазных границ, удлинением и утолщением границ, что происходит вплоть до полного разупорядочения сплава при температуре выше 850 К. Во всех рассмотренных сплавах объем кластеров неупорядоченной фазы при температурах, которые ниже температуры фазового перехода порядок – беспорядок, мал. При росте температуры их доля начинает возрастать, достигая максимума при температурах выше фазового перехода. Изменение распределения «полуупорядоченной» фазы значительно зависит от концентрации компонент сплава. Влияние межфазных и антифазных границ наибольшее в сплаве с концентрацией 70 % Cu. В сплаве стехиометрического состава фасетирование и миграция границ начинаются при температурах вблизи температуры фазового перехода порядок – беспорядок. В сплаве с пониженной концентрацией золота преобладающей является неупорядоченная фаза, объем межфазных границ не превышает 3 %, влияние их незначительно.

Структурный анализ фаз A_3B , AB , AB_3 , A , B , формирующихся в процессе термоактивации, позволил построить гистограммы распределения их долей. Оказалось, что для сплава стехиометрического состава доля фазы со сверхструктурой $L1_2$ является преобладающей при температурах ниже температуры фазового перехода, однако при приближении к температуре разупорядочения доля фазы со сверхструктурой $L1_2$ снижается. Для сплава с содержанием 70 % Cu доля сверхструктуры $L1_2$ достигает максимума (в пределах 45 %) в интервале температур от 600 до 750 К, увеличение концентрации золота приводит к выделению фазы CuAu (порядка 5 %). При концентрации 80 % Cu в интервале температур 550 – 750 К обнаруживается выделение чистой меди (до 2 %) и наличие агрегатов атомов, соответствующих сверхструктуре $L1_2$ (достигает 44 %), остальная часть кристалла определяется как неупоря-

доченная фаза, что согласуется с данными работы [22]. В сплаве стехиометрического состава выделение структурных фаз очень незначительное и существует только при относительно высоких температурах.

Выводы. Построенная модель и применение метода Монте-Карло дали ряд правдоподобных результатов. Удалось, прежде всего, детально проследить картину процесса упорядочения бинарного сплава в зависимости от температуры и состава. Более того, процесс был рассмотрен на микро-, мезо- и макроуровнях. В результате установлено, что основным механизмом на ранней стадии упорядочения сплава является процесс образования антифазных доменов. В сплаве стехиометрического состава доля атомов, составляющих антифазные домены, достигает 90 %, в то время как при отклонении от стехиометрии на ± 5 % эта доля не превышает 50 %. Механизм структурных превращений существенно зависит от особенностей мезоструктуры (доменной структуры, формы и размеров доменов, длины и ширины антифазных и межфазных границ и т.п.). В сплаве стехиометрического состава доля кластеров невелика, а основную роль играют механизмы поглощения крупными доменами мелких и миграции антифазных границ, причем при этом сохраняется внутримономерный порядок. При уменьшении доли меди механизм структурных превращений оказывается связанным с флуктуацией межфазных и антифазных границ, идет процесс поглощения крупными доменами мелких (как и в сплаве стехиометрического состава), но без сохранения внутримономерного порядка. При увеличении концентрации меди до 80 % механизм структурных превращений связан с размытием доменных структур неупорядоченной фазой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никс Ф.Ч., Шокли В. // УФН. 1938. Т. 20. С. 344.
2. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. – М.: Физматгиз, 1958. – 388 с.
3. Sato H. and Toth R. Alloying Behaviour and Effects in Concentrated Solid Solutions. – N. Y., 1963. P. 295.
4. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 592 с.
5. Слабоустойчивые длиннопериодические структуры в металлических системах / А.И. Потекаев, С.В. Дмитриев, В.В. Кулагина и др. – Томск: Изд-во НТЛ, 2010. – 308 с.
6. Слабоустойчивые состояния металлических систем / А.И. Потекаев, В.А. Старенченко, В.В. Кулагина и др.; под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 272 с.
7. Старенченко С.В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. Закономерности термического фазового перехода порядок – беспорядок в сплавах со сверхструктурами $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_a$. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – 268 с.
8. Potekaev A.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1992. Vol. 134. P. 317 – 334.
9. Потекаев А.И. // Изв. вуз. Физика. 1995. № 6. С. 3 – 12.
10. Потекаев А.И. // Изв. вуз. Физика. 1996. № 6. С. 22 – 40.
11. Кулагина В.В., Еремеев С.В., Потекаев А.И. // Изв. вуз. Физика. 2005. № 2. С. 16 – 23.
12. Еремеев С.В., Потекаев А.И. // Изв. вуз. Физика. 2005. № 6. С. 82 – 90.
13. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вуз. Физика. 2011. № 8. Т. 54. С. 5 – 22.
14. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Кулагина В.В. и др. // Изв. вуз. Физика. 2011. № 9. Т. 54. С. 59 – 69.
15. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Старостенков М.Д., Кулагина В.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. № 1. Т. 9. С. 57 – 66.
16. Кулагина В.В., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Старостенков М.Д. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 52 – 57.
17. Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1978. – 805 с.
18. Попов Л.Е., Козлов Э.В. Механические свойства упорядоченных твердых растворов. – М.: Металлургия, 1970. – 216 с.
19. Муто Т., Такаги Ю. Теория явлений упорядочения в сплавах. – М.: ИЛ, 1959. – 130 с.
20. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука, 1977. – 253 с.
21. Дудник Е.А., Полетаев Г.М., Андрухова О.В., Старостенков М.Д. // Изв. вуз. Физика. 2002. № 8. Приложение. С. 37 – 46.
22. Гуменник К.В., Стефанович Л.И., Фельдман Э.П. – В кн.: Материалы 10-й Междунар. симп. «Упорядочение в минералах и сплавах». ОМА-10. – Ростов н/Д: изд. Информационно-производственного отдела пед. ин-та Южного федерального ун-та, 2007. – С. 199 – 202.

© 2013 г. А.И. Потекаев, В.В. Кулагина,
М.Д. Старостенков, А.А. Клопотов,
Т.Н. Маркова, М.М. Морозов
Поступила 13 ноября 2012 г.