

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Парное межатомное взаимодействие в сплавах

Ю.И. Устиновщиков

Дан критический анализ существующих в физике металлических сплавов представлений о движущих силах диффузионных фазовых превращений, о природе твёрдых растворов, об энергии межатомного химического взаимодействия, о принципах построения фазовых диаграмм, о принципах проведения термической обработки сплавов. Показано, что фазовый переход упорядочение – расслоение, который является следствием обнаруженного недавно свойства сплавов изменять знак межатомного химического взаимодействия с изменением температуры, в корне меняет эти представления. Приведены экспериментальные данные (которые для сплавов системы Ni–Cr и сплава Co_3V представлены в подробном виде), полностью подтверждающие высказываемые в обзоре идеи. Подробно обсуждается вопрос, каким образом протекают диффузионные процессы в многокомпонентных сплавах. Показано, что они реализуются в соответствии с моделью парного химического взаимодействия, существующего между атомами. Процесс формирования диффузионных пар в многокомпонентном сплаве начинается уже в жидком состоянии сплава и с понижением температуры проходит в каждой диффузионной паре аналогично процессам образования фаз в соответствующих бинарных сплавах.

Ключевые слова: фазовый переход упорядочение – расслоение, электронный переход ионная связь ↔ ковалентная связь, диффузионные пары

PACS numbers: 64.70.K–, 64.75.Nx

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.10.038687>

Содержание

1. Введение (715).
 2. История открытия фазового перехода упорядочение – расслоение (717).
 3. Энергия межатомного химического взаимодействия в сплавах (718).
 4. Морфологические и кинетические особенности фазового перехода упорядочение – расслоение в бинарных сплавах (719).
 5. Фазовые превращения в системе кобальт – ванадий (719).
 6. Специфические особенности фазового перехода упорядочение – расслоение в системе Ni–Cr (721).
 7. Многокомпонентные сплавы (724).
 - 7.1. Модельный сплав $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{25}\text{Mo}_{25}$.
 - 7.2. Сплав $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{20}\text{Cr}_{15}$.
 - 7.3. Сплав $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$.
 - 7.4. Изменения в электронной структуре сплавов при фазовом переходе упорядочение – расслоение.
 - 7.5. Диффузионные пары в многокомпонентных сплавах.
 - 7.6. Выводы к разделу "Многокомпонентные сплавы".
 8. Заключение (730).
- Список литературы (731).

1. Введение

Считалось, что твёрдый раствор в металлических сплавах образуется в тех случаях, когда в системе, состоящей из атомов различных элементов, формируется общая для всех элементов кристаллическая решётка на базе решётки растворителя. Предполагалось, что во всех сплавах величина растворимости какого-либо элемента в решётке растворителя зависит в основном от разницы в размерах атомов растворителя и растворённого компонента. Если различие размеров разнородных атомов, образующих сплав, превышает приблизительно 14–15 %, то растворимость в твёрдом состоянии должна быть ограниченной (правило 15 %) и в сплаве образуются стабильные промежуточные соединения. Теоретическое обоснование этого правила было получено при рассмотрении энергии упругой деформации, возникающей при образовании твёрдых растворов. Полагали, что различие в размерах атомов А и В предопределяло возникновение внутри кристаллической решётки сплавов упругих напряжений. Величина таких упругих напряжений определяла ту или иную степень растворимости атомов В в решётке атомов А и являлась той движущей силой, которая при понижении температуры и, следовательно, при понижении растворимости приводила к выделению "избыточных" фаз из твёрдого раствора. Полагали также, что другим важным фактором, определяющим величину растворимости в твёрдом состоянии и стабильность промежуточных фаз, является электронная концентрация (e/a). Таким образом, твёрдые растворы рассматривались как состоящие из разнородных, химически не взаимодей-

Ю.И. Устиновщиков. Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. им. Татьяны Барамзиной 34, 426067 Ижевск, Российская Федерация
E-mail: ust@udman.ru

Статья поступила 15 мая 2019 г.,
после доработки 29 сентября 2019 г.

ствующих между собой атомов (ионов). Атомное строение сплавов обычно изображалось в виде соприкасающихся не взаимодействующих шаров. Во всех известных теориях образования новых фаз за исходную равновесную фазу принимался разупорядоченный твёрдый раствор, который при понижении температуры становился "пересыщенным" и благодаря этому постепенно распался. Считалось, что химические взаимодействия между разнородными атомами в твёрдых растворах начинали проявляться лишь тогда, когда атомы растворённого компонента принимали участие в образовании частиц "избыточной" фазы. До этого момента, как предполагалось, химические взаимодействия между атомами, в том числе и разнородными, не проявлялись.

Такое метафизическое толкование строения твёрдых растворов и фазовых превращений целиком основывалось на экспериментах, давно проведённых на жидких молекулярных растворах, показывающих, что растворимость, например, соли в воде возрастает с повышением температуры. Хотя природа межмолекулярных взаимодействий в водных растворах резко отличается от природы межатомных взаимодействий в металлических твёрдых растворах, полагалось, что если кинетика выделения кристаллов избыточной фазы из водного раствора и кинетика выделения частиц новой фазы из твёрдого раствора похожи, то и механизм протекания таких процессов должен быть один и тот же. Так в теории сплавов появились такие понятия, как растворимость атомов одного компонента в решётке другого, прямая зависимость растворимости от температуры, пересыщенный твёрдый раствор и т.п., заимствованные из теории водных растворов.

По этому же принципу строились и равновесные фазовые диаграммы: в них при высоких температурах в подавляющем большинстве случаев изображались области твёрдых растворов, при низких температурах — двухфазные области. Все эти представления, сформировавшиеся почти 100 лет назад, когда ещё не было современных методов исследования кристаллической структуры сплавов, в частности методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), до сих пор используются в физике металлов практически в первозданном виде.

Экспериментальные исследования микроструктуры сплавов, проведённые позже с применением рентгеновской дифракции, казалось бы, полностью подтверждали такие представления. Действительно, при использовании этого метода в сплавах, закалённых от высоких температур, не было обнаружено никаких других фаз, кроме твёрдого раствора. На основании этих данных приходили к выводу, что при высоких температурах микроструктура сплавов должна представлять собой твёрдый раствор, и это полностью совпадало с тезисом, заимствованным из теории молекулярных растворов.

Относительно того, какую роль играет резкая закалка в воду в формировании микроструктуры сплавов, существуют две точки зрения. Первая, классическая, основана на том, что величины эффективных коэффициентов диффузии многих пар элементов, хорошо известные для различных температур, таковы, что требуют для протекания диффузионных фазовых переходов, сопровождающихся растворением прежней микроструктуры и образованием новой, вполне определённого времени, исчисляемого часами или минутами. С этой точки зрения, закаливая сплав в воду от какой-либо температуры, мы фактически

фиксируем микроструктуру (время охлаждения сплава при закалке измеряется долями секунды), существовавшую в сплаве при температуре, от которой проводилась закалка.

Вторая точка зрения возникла, когда в 1960–1970 гг. метод ПЭМ начал широко использоваться для изучения микроструктуры сплавов. Тогда многие авторы с удивлением обнаружили, что микроструктура подавляющего большинства сплавов, закалённых ими из области твёрдых растворов в воду, была двухфазной и содержала либо частицы новой фазы, различным образом расположенные в твёрдом растворе, либо модуляции состава [1–6]. При таком обнаружении практически ни у кого не возникло сомнений, что виноват в таком несопадении эксперимент, проведённый этими авторами, а вовсе не фазовые диаграммы, взятые из справочников. Была придумана версия, что распад сплавов, протекающий по спинодальному механизму, происходит в самом процессе закалывания, т.е. за очень короткое время, сопоставимое со временем охлаждения сплава в воде. Такое поведение сплавов объяснялось тем, что при спинодальном распаде стадия образования критических зародышей отсутствует, и поэтому процесс зарождения резко ускоряется.

Ранее нами [7, 8] было подробно объяснено, кто виноват в такой ситуации. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) сильно ограничен в возможности идентифицировать высокодисперсные частицы новой фазы, которые фиксируются локальным методом — методом ПЭМ. Именно поэтому и возникала коллизия, когда, используя данные РСА, строили фазовые диаграммы, а используя метод ПЭМ, обнаруживали, что в большинстве исследуемых сплавов формируются совершенно иные структуры, не совпадающие с теми, которые указаны на фазовой диаграмме.

После анализа этих данных был сделан вывод [8], что области твёрдых растворов на равновесных фазовых диаграммах в действительности являются двухфазными областями. Такой вывод совпадает с известной аксиомой термодинамики, что в природе все растворы неидеальны и имеют либо положительные, либо отрицательные отклонения от закона Рауля. В этом случае существование на общепринятых равновесных фазовых диаграммах обширных областей твёрдого раствора, который равновесной фазой не является, вполне объяснимо: ограниченные возможности метода РСА, который использовался и используется для построения фазовых диаграмм, не позволяют с его помощью обнаружить высокодисперсные частицы выделяющихся фаз.

Таким образом, согласно существующим в физике металлов представлениям, высокотемпературное состояние упорядочивающихся сплавов рассматривается как однородный твёрдый раствор, в котором атомы компонентов хаотическим образом распределены по узлам кристаллической решётки (для сплавов замещения) и по междоузлиям (для сплавов внедрения). При понижении температуры, когда сплав, как считается, становится пересыщенным по легирующему компоненту, в нём начинается фазовый переход порядок–беспорядок. Физической причиной упорядочения, как уже говорилось, считается упругое взаимодействие между атомами компонентов, составляющих твёрдый раствор [9]. При понижении температуры, когда потенциал межатомного взаимодействия становится существенно больше тепло-

вой энергии, взаимное расположение атомов компонентов в твёрдом растворе определяется из условия достижения минимума свободной энергии сплава [9], и поэтому происходит выделение новой фазы.

2. История открытия фазового перехода упорядочение – расслоение

Фазовый переход упорядочение – расслоение, который состоит в том, что при определённых температурах знак энергии химического взаимодействия между атомами компонентов, составляющих сплав, изменяется на противоположный, был обнаружен во многих системах, обзор которых приведён в работе [7]. Полагалось, что такой фазовый переход происходит при вполне определённой для каждой бинарной системы температуре, которая была названа температурой фазового перехода упорядочение – расслоение. Когда в процессе нагрева или охлаждения сплава температура проходит через точку фазового перехода, знак энергии химического взаимодействия между атомами компонентов проходит через нуль, в связи с чем микроструктура, сформировавшаяся в некотором температурном интервале вблизи этой точки, представляет собой разупорядоченный или близкий к нему твёрдый раствор. Полагалось, что температура перехода одинакова для всех сплавов данной системы, но для каждой системы своя. Поэтому считалось, что для определения температуры такого фазового перехода достаточно взять всего лишь один какой-либо сплав этой системы и провести исследование либо изменений в микроструктуре, сформировавшейся после термообработки сплава при различных температурах (методом ПЭМ), либо изменений в электронной структуре при нагреве и охлаждении образца до различных температур (методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС)).

Обнаружение фазового перехода упорядочение – расслоение, информация о котором впервые появилась в печати в 1996 г. [10], заставило нас критически осмыслить такие представления. Этот переход происходит при определённой для каждой системы температуре, при которой знак химического взаимодействия между атомами А и В изменяется на противоположный. Если раньше считалось, что каждой бинарной системе свойствен свой знак энергии упорядочения, который постоянен для этой системы при любой температуре, то факты обнаружения в сплавах фазового перехода упорядочение – расслоение перевернули эти представления. Они заставили прийти к выводу, что в каждой системе знак энергии химического взаимодействия может изменяться с изменением температуры, и иногда не один раз. Переход протекает вначале на уровне изменений в электронной структуре сплава, о чём свидетельствует изменение формы валентных полос рентгеноэлектронных спектров, определяемых методом РЭС [11, 12]. Изменение знака химического взаимодействия между разнородными атомами приводит к изменению направления взаимных диффузионных потоков между этими атомами на противоположное, что сказывается на изменении типа микроструктур. Если в сплаве проявляется тенденция к упорядочению (т.е. разнородные атомы притягиваются друг к другу), то в структуре образуются химические соединения, если тенденция к расслоению — то образуются кластеры (или зёрна), состоящие из атомов преимуще-

ственно одного сорта. При этом существовавшие ранее микроструктуры исчезают.

Для того чтобы определить линию фазового перехода упорядочение – расслоение в любой бинарной системе, необходимо провести исследование микроструктуры (методом ПЭМ) и/или электронной структуры (методом РЭС) как минимум для сплавов двух составов, каждый из которых располагается примерно на расстоянии одной трети – одной четверти шкалы составов. Если выяснится, что знаки энергии химического взаимодействия для этих двух составов различны, это может означать, что линия фазового перехода упорядочение – расслоение зависит также и от концентрации сплава.

Фазовая диаграмма, приведённая на рис. 1, показывает, при каких температурах располагаются области, в которых имеет место тенденция к упорядочению (образуется σ -фаза) и тенденция к расслоению (образуются частицы, обогащённые хромом). Вблизи линии фазового перехода упорядочение – расслоение, когда энергия химического взаимодействия близка к нулю, никакие другие фазы, кроме твёрдого раствора, сформироваться не могут. Именно вблизи этой температуры (которая может быть и высокой, и низкой) сплав имеет структуру разупорядоченного твёрдого раствора. В более отдалённых окрестностях температуры фазового перехода абсолютная величина энергии химического взаимодействия

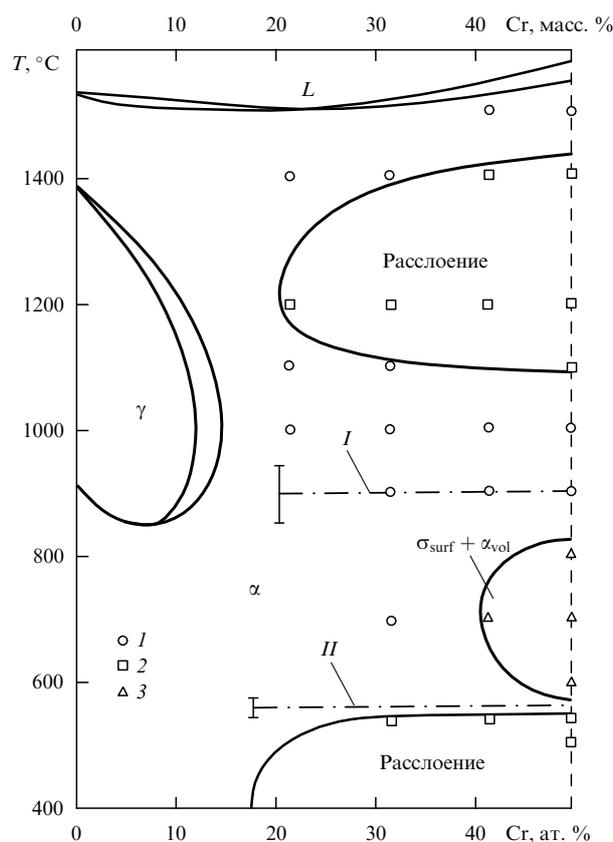


Рис. 1. Богатая железом часть фазовой диаграммы Fe–Cr, построенная по результатам работы [8]. Экспериментальные точки: 1 — α -твёрдый раствор, 2 — структура расслоения высокотемпературного перехода, 3 — то же для низкотемпературного. Штрихпунктирные линии: I — переход упорядочение – расслоение (высокотемпературный), II — то же (низкотемпературный). Область на диаграмме: σ -фаза (at surface) + α -твёрдый раствор (in volume).

может оказаться недостаточно высокой, чтобы началось выделение соответствующей новой фазы, и это обстоятельство может привести к сохранению структуры твёрдого раствора. Всё зависит от природы сплава. Последнее означает, что в определённом интервале температур в окрестностях линии фазового перехода может существовать полоса, внутри которой сохраняется структура разупорядоченного твёрдого раствора.

Ширина полосы температур, в которой наблюдается структура твёрдого раствора, для разных систем и разных температур перехода может быть различной. Например, в системе Fe–Cr, где происходят два фазовых перехода упорядочение–расслоение, ширина интервала температур существования разупорядоченного твёрдого раствора при высокотемпературном переходе составляет 850–1150 °С, при низкотемпературном — 560–580 °С (см. рис. 1) [8]. За пределами этих температурных интервалов абсолютная величина энергии химического взаимодействия становится достаточной, чтобы в сплаве произошло выделение химического соединения (σ -фазы) при отрицательном знаке энергии химического взаимодействия либо обогащённых и обеднённых кластеров атомов компонентов при положительном знаке.

3. Энергия межатомного химического взаимодействия в сплавах

Прежде чем рассматривать физическую суть энергии межатомного химического взаимодействия в сплавах, нам хотелось бы остановиться на вопросе использования терминов, таких как энергия упорядочения, энергия смещения, энтальпия смещения и т.п. Каждый из указанных выше терминов обозначает в принципе одно и то же понятие, однако каждое из этих названий недостаточно точно характеризует физический смысл такого понятия. Энергия, о которой идёт речь, возникает в любом сплаве благодаря химическому взаимодействию близлежащих атомов, составляющих сплав. При отрицательном знаке энергии взаимодействия в сплаве имеет место тенденция к упорядочению и образуются химические соединения, при положительном знаке — проявляется тенденция к расслоению и образуются кластеры. Поэтому нам кажется, что следует выбрать один термин, наиболее точно характеризующий физическую суть этой энергии, и называть её энергией межатомного химического взаимодействия в сплавах. При дальнейшем изложении мы будем пользоваться именно этим термином.

На рисунке 2 представлена схема, показывающая зависимость энергии химического взаимодействия сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ от температуры. На этой схеме указаны экспериментально определённые точки (1 и 2) фазового перехода упорядочение–расслоение. Точки пересечения кривой энергии химического взаимодействия E с линиями (3, 4, 5), показывающими уровень энергии, выше которого (по абсолютной величине) начинается выделение новой фазы, были определены по шкале температур [8] как точки, разделяющие одно- и двухфазные области на фазовой диаграмме Fe–Cr (см. рис. 1).

Экспериментальное обнаружение в сплавах фазового перехода упорядочение–расслоение показало, что тип микроструктуры сплавов прямо зависит от знака энергии межатомного химического взаимодействия E , а возможность образования структуры твёрдого раствора — от абсолютной величины энергии химического взаимо-

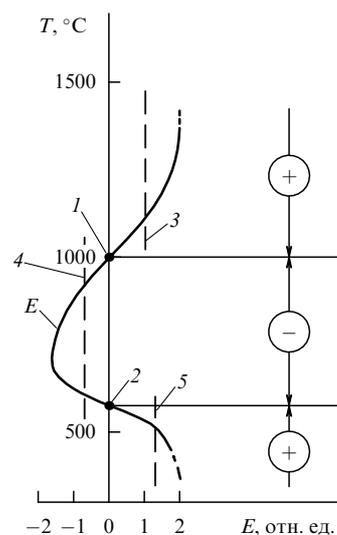


Рис. 2. Схема, показывающая зависимость энергии химического взаимодействия сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ от температуры [13].

действия. В то же время эти два последних параметра (знак и абсолютная величина E) непосредственно зависят от того, в каком соотношении находятся температура нагрева исследуемого сплава и температура фазового перехода упорядочение–расслоение. Как можно видеть из рис. 2, два фазовых перехода (при 560 и 1000 °С) упорядочение–расслоение имеют место в сплавах системы Fe–Cr. Штриховые линии 3, 4, 5 соответствуют уровню энергии химического взаимодействия (в абсолютных единицах), выше которых новая фаза выделяется в сплаве (обогащённые хромом кластеры или σ -фаза). Точки пересечения этих линий (3, 4, 5) с кривой E соответствуют точкам на фазовой диаграмме Fe–Cr, которые разделяют одно- и двухфазные состояния сплава [8].

С помощью такой схемы были сделаны следующие заключения [8].

1. Химическое взаимодействие между разнородными атомами существует всегда, во всех сплавах и при любой температуре нагрева.

2. Выделение той или иной фазы и формирование твёрдого раствора зависят не от степени растворимости атомов одного компонента в решётке другого, а от знака и абсолютной величины энергии химического взаимодействия между разнородными атомами.

3. Знак энергии химического взаимодействия между разнородными атомами не является константой и для большинства металлических систем изменяется с изменением температуры нагрева сплава (и иногда более чем один раз).

4. Каждой температуре нагрева сплава соответствует своя, вполне определённая микроструктура, которая формируется за время выдержки сплава при данной температуре; при этом предыдущая микроструктура не наследуется и исчезает.

5. Структура разупорядоченного твёрдого раствора может образовываться в температурной области, прилегающей к температурам фазового перехода упорядочение–расслоение, т.е. в той области фазовой диаграммы, где абсолютная величина энергии химического взаимодействия близка к нулю.

4. Морфологические и кинетические особенности фазового перехода упорядочение – расслоение в бинарных сплавах

Не во всех системах фазовый переход упорядочение – расслоение приводит к такому чёткому разграничению фазовой диаграммы на области, в которых формируются микроstructures упорядочения, расслоения или разупорядоченного твёрдого раствора (при температуре фазового перехода), как в сплавах системы Fe–Cr. Например, в системе Ni–Co области микроstructures, которые формируются как следствие тенденции к упорядочению и как следствие тенденции к расслоению, могут перекрываться. Это означает, что вблизи температуры фазового перехода упорядочение – расслоение вместо области разупорядоченного твёрдого раствора можно наблюдать область, в которой одновременно сосуществуют микроstructures и упорядочения, и расслоения (рис. 3) [14].

Таким образом, процесс перестройки микроstructures, сформировавшейся как результат тенденции к расслоению, в микроstructure, сформировавшуюся как результат тенденции к упорядочению, происходит в некоторых сплавах, например в Ni–Co, несколько иначе, чем мы представляли себе ранее [8]. Процесс идёт не путём полного растворения микроstructures расслоения с образованием разупорядоченного твёрдого раствора, а путём одновременного растворения обогащённых по Co кластеров, по-видимому, до состава, отвечающего составу сплава, и образования в других точках сплава частиц химического соединения с большим содержанием кобальта, чем его средняя концентрация в сплаве (Ni₃Co) [14]. При этом на основании полученных экспериментальных электронно-микроскопических результатов можно оценить интервал температур, в котором энергия упорядочения меняет свой знак: такой интервал температуры перехода находится несколько выше 600 °C.

5. Фазовые превращения в системе кобальт – ванадий

Считается, что в сплавах системы Co–V при 1071 °C и ниже выделяются частицы химического соединения Co₃V, имеющего упорядоченную гексагональную структуру типа AuCu₃ с 26 атомами на ячейку и параметрами $a = 0,5032$ нм и $c = 1,227$ нм [15].

Структурное исследование сплава Co–18,2% V, прошедшего термообработку при 800 °C в течение 168 и 553 ч, было проведено в работе [16]. Авторы пришли к выводу, что при обеих длительностях термообработки кристаллическая структура выделений имела вид Co₃V (L₁₂), только в первом случае вблизи фундаментальных рефлексов появлялись резкие сателлитные пятна и на изображении наблюдались округлые частицы, во втором — сателлиты были слабые и на изображении были видны следы, выглядевшие как антифазные границы [15].

В работе [16] проведено исследование структуры сплава Co₃V при различных температурах и сделаны несколько иные выводы. Закалка сплава проводилась из жидкого состояния. Светлопольное изображение структуры и электронограмма (на вставке) представлены на рис. 4. Можно видеть выделения произвольной формы,

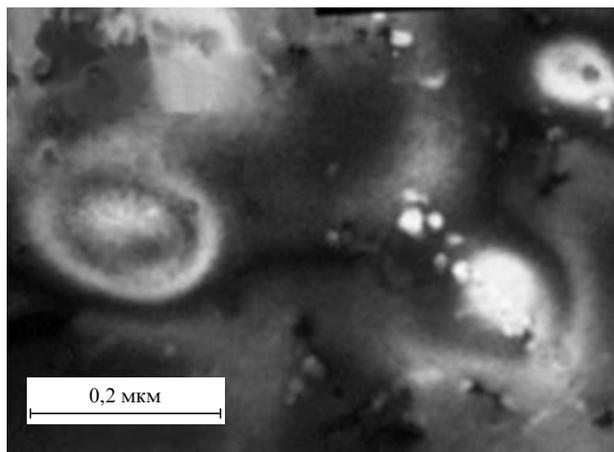


Рис. 3. Микроstructure сплава Ni₃Co после старения при 500 °C. Видны растворяющиеся кластеры атомов Co (абсорбционный контраст) и частицы выделяющейся фазы Ni₃Co₂ (дифракционный контраст).

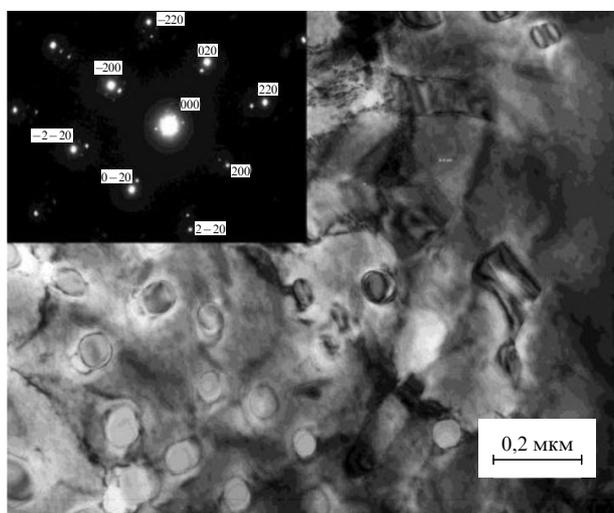


Рис. 4. Светлопольное изображение структуры и микроэлектронограмма (вставка) сплава Co₃V, закалённого из жидкого состояния. Видны частицы атомов ванадия.

беспорядочно расположенные в матрице. На электронограмме вблизи основных рефлексов, которые соответствуют ГЦК-решётке Co, видны сателлиты, возникающие от этих частиц, имеющих ОЦК-решётку ванадия (вставка на рис. 4). Это означает, что частицы более тугоплавкого элемента — ванадия (с решёткой ОЦК) — кристаллизуются уже в жидком растворе благодаря тенденции сплава к расслоению, существующей при высоких температурах.

При понижении температуры закалки сплава от 1500 до 1150 °C абсолютная величина энергии химического взаимодействия между атомами возрастает. Об этом можно судить по увеличению размеров или количества частиц ванадия, сформировавшихся при 1150 °C, по сравнению с 1500 °C. На рисунке 5 представлена одна такая частица после закалки сплава от 1150 °C. Её размеры превышают размеры частиц, представленных на рис. 4, почти на порядок. На других участках фольги эти частицы, почти не увеличиваясь в размерах по сравнению с частицами на рис. 4, собираются в колонии (рис. 6). На электронограмме, полученной от таких колоний, также

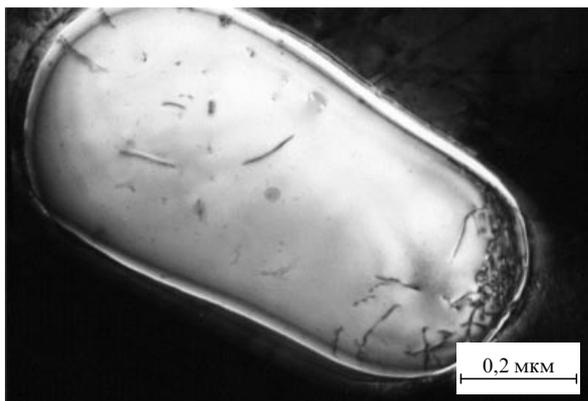


Рис. 5. Сплав Co_3V . Закалка от 1150°C в воду. Крупная частица атомов ванадия.

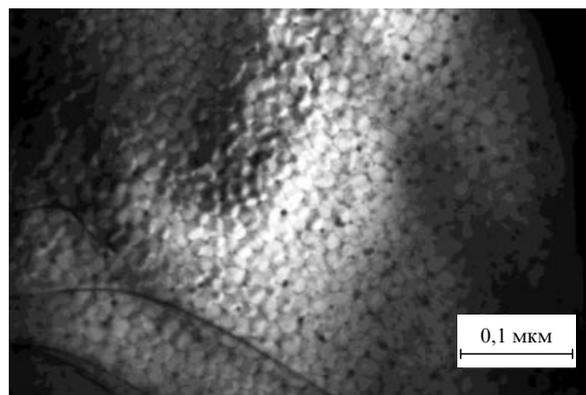


Рис. 7. Сплав Co_3V . Закалка от 800°C . Структура расслоения. Светлопольное изображение.

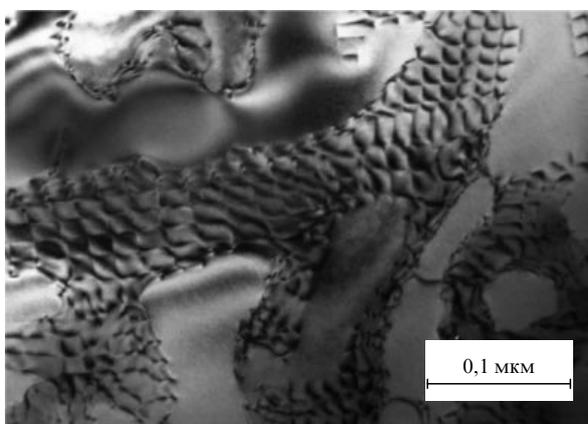


Рис. 6. Сплав Co_3V . Закалка от 1150°C в воду. Колонии частиц атомов ванадия.

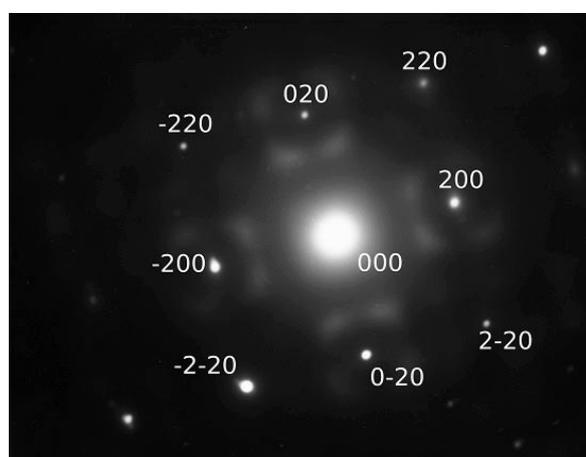


Рис. 8. Сплав Co_3V . Закалка от 800°C . Электронограмма, полученная от структуры на рис. 7 (наблюдается диффузное рассеяние).

наблюдаются сателлиты, принадлежащие ОЦК-решётке ванадия (эта электронограмма аналогична показанной на вставке к рис. 4). Такое возрастание размеров частиц атомов ванадия (см. рис. 5) или образование больших колоний (см. рис. 6), состоящих из частиц атомов ванадия, свидетельствует о том, что абсолютная величина энергии химического взаимодействия между атомами Co и V возрастает с понижением температуры от 1500 до 1150°C .

Понижение температуры термообработки до 800°C приводит к тому, что на различных участках фольги становится возможным наблюдать два различных типа структур, образованных как результат тенденции к расслоению и тенденции к упорядочению. Как уже отмечалось, именно такую картину демонстрировали сплавы системы Ni-Co после термообработки при температурах, при которых в них наблюдался фазовый переход упорядочение – расслоение [17].

Например, рис. 7, полученный от одного из участков фольги сплава Co_3V , показывает структуру, состоящую из очень мелких зёрен. Авторы [18] полагали, что эта структура представляет собой смесь обогащённых и обеднённых по ванадию кластеров, которая формируется при температуре, соответствующей началу растворения структуры расслоения. На электронограмме, полученной от этой структуры, вместо сателлитов наблюдается диффузное рассеяние (рис. 8). По-видимому,

оно возникает, когда ОЦК-частицы ванадия начинают растворяться в ГЦК-решётке кобальта, т.е. тогда, когда начинается фазовый переход упорядочение – расслоение.

На других участках этой же фольги наблюдаются области, где уже сформировалась структура упорядочения. Например, на рис. 9 показана электронограмма, на которой наблюдается система дополнительных рефлексов, свидетельствующих о выделении фазы L_{12} . При этом на темнопольном изображении в свете этих рефлексов частицы новой фазы не обнаруживаются, видны только дефекты упаковки. По-видимому, интенсивность дополнительных рефлексов на рис. 9 оказалась слишком слаба, чтобы на темнопольном изображении можно было увидеть частицы химического соединения. Как было показано нами ранее при исследовании сплавов систем Ni-Al [18] и Fe-Ni [19], наличие системы рефлексов новой фазы на электронограмме и отсутствие дифракционного контраста от выделений на темнопольном изображении может свидетельствовать о том, что выделения, дающие такие рефлексы, полностью когерентны с матрицей и не приводят к искажению решётки на границе выделение – матрица.

Тот факт, что на разных участках фольги мы наблюдаем различные типы микроструктур, формирующихся при фазовом переходе упорядочение – расслоение, свиде-

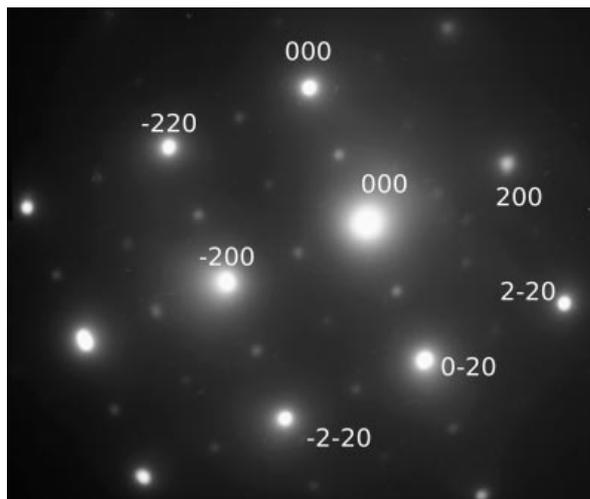


Рис. 9. Сплав Co_3V . Закалка от 800°C . Другой участок фольги. Электронограмма, свидетельствующая об образовании фазы L_{12} .

свидетельствует о том, что в сплаве Co_3V процесс перехода происходит не одновременно во всём объёме: на некоторых участках фольги закалкой зафиксирован момент, когда частицы ОЦК-ванадия ещё растворяются, на других — момент, когда полностью когерентные частицы химического соединения Co_3V со структурой L_{12} уже выделились. Таким образом, присутствие на рис. 7–9 участков, в которых структура образована как следствие тенденции к расслоению, и участков, в которых она образована как следствие тенденции к упорядочению, позволило авторам [16] считать, что температура 800°C является близкой к температуре фазового перехода упорядочение–расслоение. Как уже отмечалось выше, области упорядочения и расслоения во многих других системах чётко разграничены, и поэтому в них закалка из переходной области, где энергия упорядочения близка к нулю, может привести к формированию структуры разупорядоченного твёрдого раствора.

Дальнейшее снижение температуры термообработки до 550°C приводит к тому, что рефлексы от фазы L_{12} становятся более чёткими и интенсивными (вставка на рис. 10), и на светлопольном изображении становится возможным наблюдать частицы фазы L_{12} (рис. 10). Это свидетельствует о том, что с ростом размеров частиц их когерентность с матрицей теряется.

Если сплав был подвергнут старению при 350°C в течение 10 ч, то в нём вновь становится возможно наблюдать структуру расслоения. Как было предположено в работе [16], это может означать существование ещё одного фазового перехода упорядочение–расслоение в интервале температур $400\text{--}450^\circ\text{C}$. На рисунке 11 показана ячеистая структура, которая образуется после такого старения. Размеры ячеек существенно меньше, чем размеры зёрен после термообработки при 800°C (см. рис. 7). Диффузное рассеяние, показанное на рис. 8, снова наблюдается на электронограмме. Таким образом, в сплаве Co_3V имеют место два фазовых перехода упорядочение–расслоение: при 800°C и при $400\text{--}450^\circ\text{C}$.

После сопоставления приведённых здесь экспериментальных результатов с существующей фазовой диаграммой [14] и нанесения на диаграмму результатов, полученных для исследованного сплава Co_3V , был сделан 4 УФН, т. 190, № 7

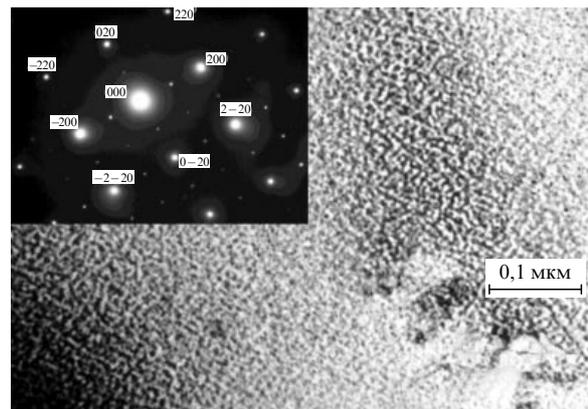


Рис. 10. Сплав Co_3V . Старение при 500°C . Светлопольное изображение и электронограмма (вставка).

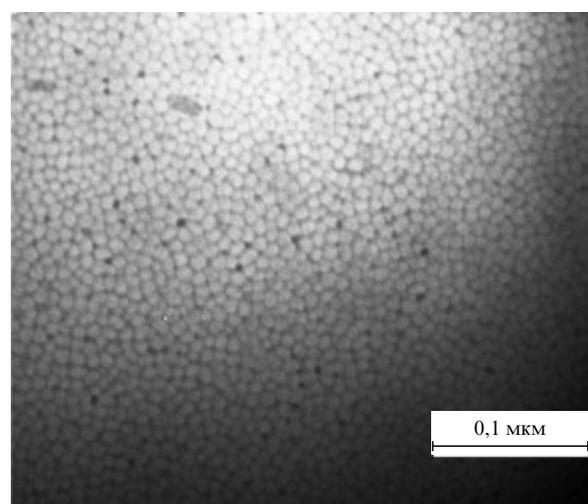


Рис. 11. Сплав Co_3V . Старение при 350°C — 10 ч. Ячеистая структура.

вывод [16], что микроструктура сплава ни при одной из температур нагрева сплава не соответствует тем данным, которые приведены на фазовой диаграмме. Все полученные в работе [16] результаты указаны на диаграмме [14] курсивом в виде такого же рода сокращений, какие были использованы авторами диаграммы Co-V [14]. Аналогичный диссонанс между диаграммами и результатами электронно-микроскопических исследований структуры сплавов были обнаружены ранее многими авторами [1–6, 10–12]. Из такого сопоставления следует, что при построении фазовых диаграмм следует обязательно учитывать существование в сплавах фазового перехода упорядочение–расслоение и наносить линии такого перехода на фазовые диаграммы.

6. Специфические особенности фазового перехода упорядочение–расслоение в системе Ni-Cr

О разнообразии проявления фазового перехода упорядочение–расслоение в сплавах различных систем можно судить также по поведению системы Ni-Cr : сплавы этой системы, в которых преобладает хром, имеют при всех температурах тенденцию к упорядочению, а сплавы, в которых преобладает никель, — при всех температурах

тенденцию к расслоению. Пока известна только одна система такого рода — это система Ni–Cr [20, 21]. Согласно общепринятой фазовой диаграмме Ni–Cr [14], при составах, близких к сплаву Ni₄₀Cr₆₀, в системе Ni–Cr формируется эвтектика. Это могло бы означать, что в сплавах такого состава проявляется тенденция к расслоению. Однако во всём температурном интервале исследования этого сплава от жидкого состояния до 550 °С экспериментально была обнаружена только структура, соответствующая тенденции к упорядочению. Например, на рис. 12 и 13 представлены светлопольные изображения и электронограмма, полученные от образца, закалённого из жидкости и от 1200 °С, которые свидетельствуют, что беспорядочно расположенные крупные зёрна удлинённой формы имеют орторомбическую решетку типа Pt₂Mo, присущую химическому соединению Ni₂Cr [22, 23]. Образование химического соединения Ni₂Cr в жидком растворе означает, что сплав Ni₄₀Cr₆₀ даже при 1450 °С имеет очень сильную тенденцию к упорядочению. Таким образом, процесс затвердевания сплава Ni₄₀Cr₆₀ начинается не с образования эвтектики, состоящей из зёрен никеля и хрома, как следует из диаграммы, а с выделения из жидкого раствора зёрен химического соединения Ni₂Cr с орторомбической решёткой типа Pt₂Mo.

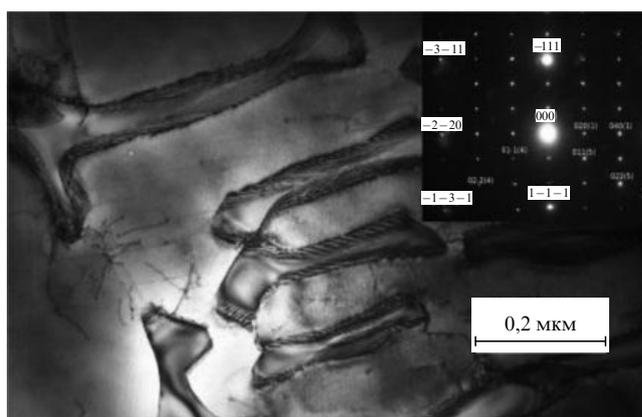


Рис. 12. Сплав Ni₄₀Cr₆₀. Закалка из жидкого состояния. Светлопольное изображение частиц фазы Ni₂Cr. На вставке: электронограмма, полученная от фазы Ni₂Cr.

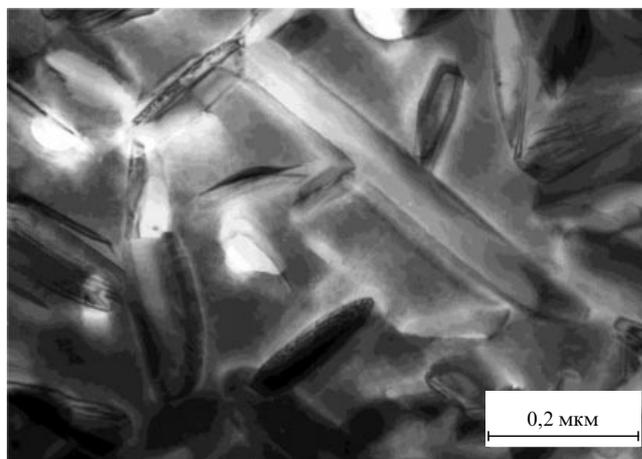


Рис. 13. Сплав Ni₄₀Cr₆₀. Закалка от 1200 °С. Светлопольное изображение фазы Ni₂Cr.

С понижением температуры термообработки сплава начинается процесс фрагментации зёрен Ni₂Cr. Например, после термообработки при 1000 °С зёрна имеют существенно меньшие размеры и более хаотичное расположение, чем после закалки от 1200 °С. Термообработка при 800 °С приводит к ещё большей фрагментации зёрен и уменьшению их размеров, а после длительного старения при 550 °С наблюдается высокодисперсная структура, в которой частицы химического соединения Ni₂Cr расположены по кристаллографическим плоскостям матрицы [20].

Закалка сплава Ni₆₈Cr₃₂ из жидкого состояния (1450 °С) приводит к формированию структуры, показанной на рис. 14. На снимке наблюдаются круглые тёмные пятна с диффузными краями. В работе [20] они рассматривались как кластеры атомов хрома в решётке никеля. По-видимому, высокий уровень энергии химического взаимодействия между атомами Ni и Cr, но уже противоположного (положительного) знака, имеет место в сплаве Ni₆₈Cr₃₂ при высоких температурах. Аналогичная структура кластеров атомов хрома наблюдалась на электронно-микроскопических снимках и после закалки сплава от 1200 и от 1000 °С, однако было замечено, что с понижением температуры термообработки количество кластеров уменьшается, а их контуры ещё более размываются [21]. Фаза Ni₂Cr в этом сплаве вообще не была обнаружена ни при одной из исследованных температур, хотя, согласно фазовой диаграмме [14], она наблюдалась ранее именно в сплавах подобного состава при температурах ниже 590 °С.

Таким образом, в работе [20] были получены экспериментальные результаты, свидетельствующие, что знаки химического взаимодействия между атомами компонентов в сплавах Ni₄₀Cr₆₀ и Ni₆₈Cr₃₂ неизменны во всём интервале температур их нагрева, только в сплаве Ni₄₀Cr₆₀ такой знак отрицателен, а в сплаве Ni₆₈Cr₃₂ — положителен. Это означает, что граница между областями упорядочения и расслоения на фазовой диаграмме Ni–Cr должна зависеть от изменения концентрации сплава в большей степени, чем от изменения температуры его нагрева. Поэтому в последующей работе [21] была поставлена цель: экспериментально определить положение этой границы в координатах температура–состав. Для исследования были выплавлены сплавы Ni₄₆Cr₅₄

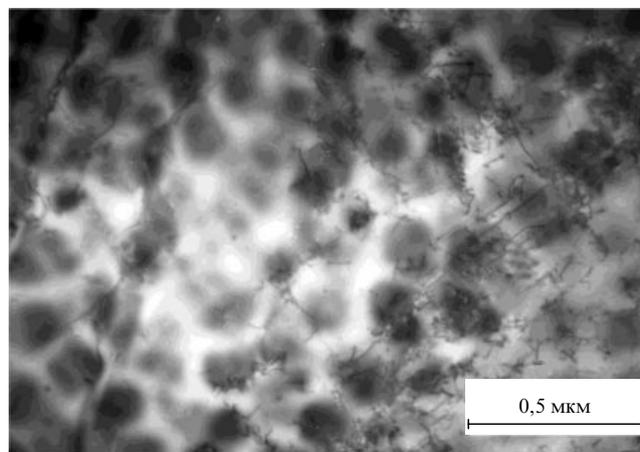


Рис. 14. Сплав Ni₆₈Cr₃₂. Закалка из жидкости. Светлопольное изображение кластеров атомов хрома (абсорбционный контраст).



Рис. 15. Сплав $\text{Ni}_{56}\text{Cr}_{44}$. Закалка из жидкого раствора. Светлопольное изображение.

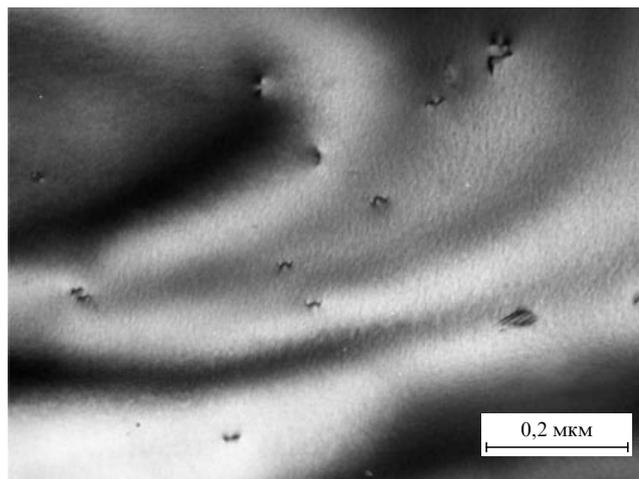


Рис. 17. Сплав $\text{Ni}_{62}\text{Cr}_{38}$. Закалка из жидкости. Кластеры атомов хрома. Абсорбционный контраст.

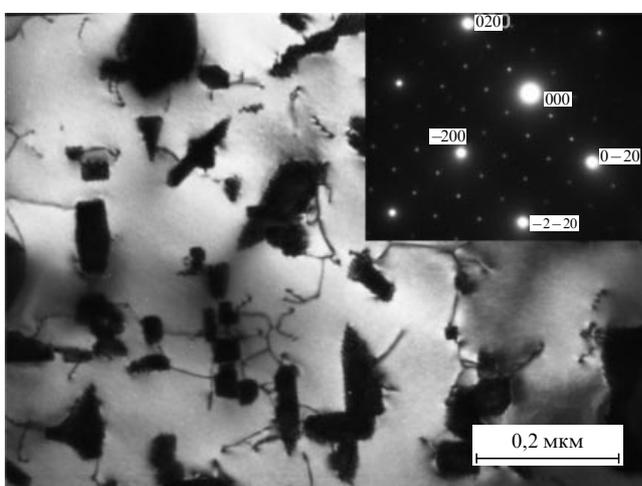


Рис. 16. Сплав $\text{Ni}_{56}\text{Cr}_{44}$. Закалка от 1000°C . Фаза Ni_2Cr .

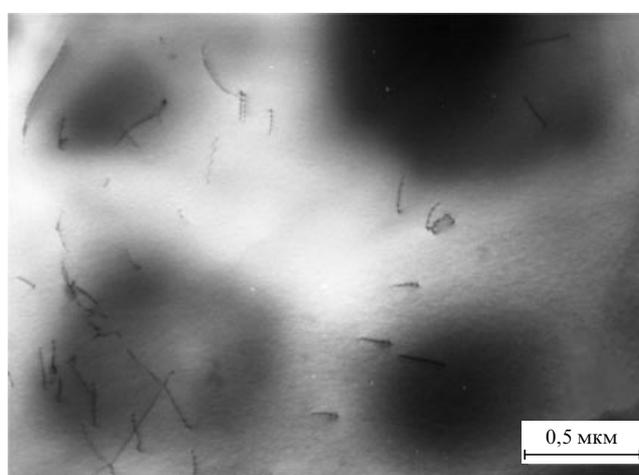


Рис. 18. Сплав $\text{Ni}_{62}\text{Cr}_{38}$. Старение при 550°C . Кластеры атомов хрома.

(№ 3), $\text{Ni}_{56}\text{Cr}_{44}$ (№ 4) и $\text{Ni}_{62}\text{Cr}_{38}$ (№ 5), составы которых находились в интервале исследованных ранее сплавов $\text{Ni}_{40}\text{Cr}_{60}$ (№ 2) и $\text{Ni}_{68}\text{Cr}_{32}$ (№ 1).

Сплав $\text{Ni}_{56}\text{Cr}_{44}$ (№ 4) после закалки из жидкого состояния показывает смесь участков твёрдого раствора с высокой плотностью дислокаций и участков, в которых благодаря абсорбционному контрасту наблюдаются кластеры атомов хрома (рис. 15). Такое сочетание участков позволяет предполагать, что в этом сплаве при температурах выше ликвидуса на некоторых участках зафиксированная закалкой микроструктура расслоения начинает растворяться. При понижении температуры термообработки сплава до 1000°C в сплаве обнаруживается микроструктура упорядочения: на рис. 16 видны частицы произвольной формы; микроэлектроннограмма, взятая от одной такой частицы, свидетельствует, что частица имеет структуру химического соединения Ni_2Cr (вставка на рис. 16).

Сплав $\text{Ni}_{62}\text{Cr}_{38}$ (№ 5) также был закалён из жидкого состояния. На рисунке 17 показан светлопольный снимок, на котором наблюдается абсорбционный контраст от кластеров атомов хрома на всём протяжении фольги. Такие кластеры образуются уже в жидком состоя-

нии и свидетельствуют о том, что в этом состоянии в сплаве проявляется тенденция к расслоению. В структуре этого же сплава, закалённого от более низкой температуры (1000°C), наблюдаются частицы произвольной формы, аналогичные представленным на рис. 16. После старения сплава № 5 при 550°C в нём на общем светлом фоне твёрдого раствора виден тёмный абсорбционный контраст от округлых кластеров атомов хрома. Границы этих кластеров сильно размыты (рис. 18).

На общепринятую фазовую диаграмму Ni–Cr были нанесены экспериментальные результаты для сплавов № 1–5, полученные в работах [20, 21] для различных температур термообработки (рис. 19). Штриховую линию, разделяющую на фазовой диаграмме точки, в которых сформировались структуры упорядочения, и точки, в которых сформировались структуры расслоения, можно рассматривать как линию фазового перехода упорядочение – расслоение. Как можно видеть, её положение на диаграмме в большей степени зависит от концентрации сплава, чем от температуры нагрева. Причины возникновения такой ситуации, когда знак энергии химического взаимодействия между атомами компонентов за-

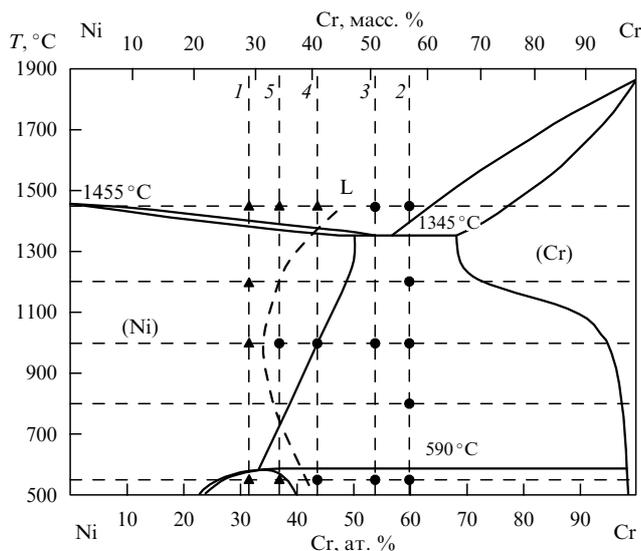


Рис. 19. Определение линии фазового перехода упорядочение–расслоение на диаграмме Ni–Cr. Обозначения: ● — микроструктура упорядочения, ▲ — микроструктура расслоения.

висит и от состава сплава, и от температуры его нагрева, пока ещё не вполне ясны.

7. Многокомпонентные сплавы

7.1. Модельный сплав $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{25}\text{Mo}_{25}$

Состав сплава $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{25}\text{Mo}_{25}$ подобран таким образом, чтобы количество атомов растворителя было равно сумме равных по величине количеств атомов растворённых компонентов [22]. Схема на рис. 20 даёт представление о знаках химического взаимодействия и температурах фазового перехода упорядочение – расслоение для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{25}\text{Mo}_{25}$.

После закалки сплава из жидкого состояния на одном участке фольги (рис. 21) видны тёмные округлые выделения, представляющие собой частицы атомов молибдена

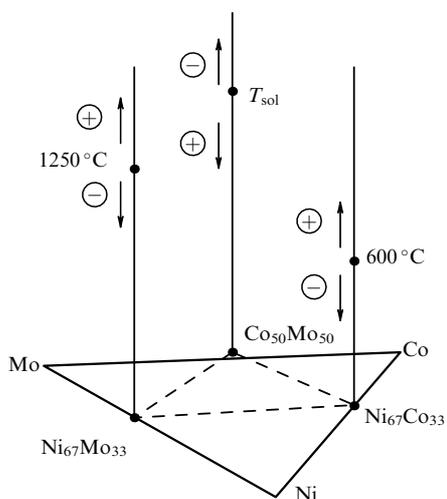


Рис. 20. Сплав $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{25}\text{Mo}_{25}$. Схема, иллюстрирующая знаки энергии межатомного химического взаимодействия и температуры фазового перехода упорядочение – расслоение в каждой из диффузионных пар.

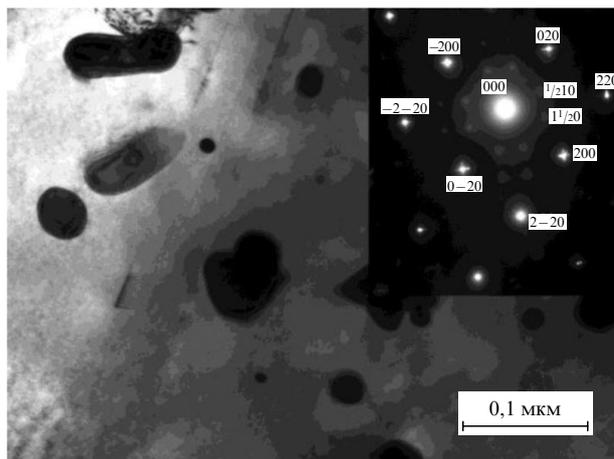


Рис. 21. Сплав $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{25}\text{Mo}_{25}$. Закалка из жидкого состояния. Микроскопический участок фольги, на котором видны частицы атомов молибдена. На вставке — электронограмма.

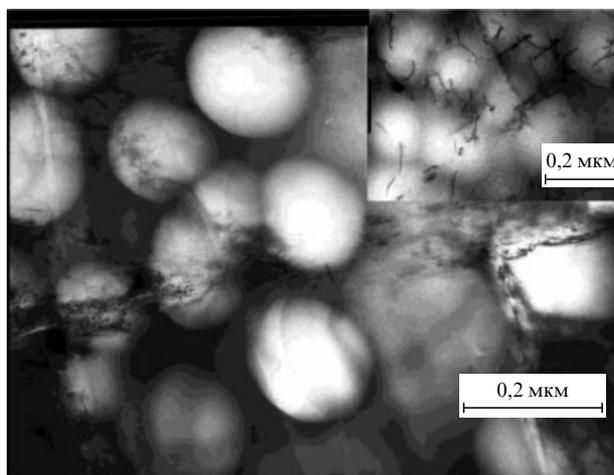


Рис. 22. Сплав $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{25}\text{Mo}_{25}$. Закалка из жидкого состояния. Кластеры атомов кобальта. На вставке — кластеры атомов кобальта в сплаве Ni_3Co .

(см. электронограмму на вставке к рис. 21). На другом участке этой же фольги (рис. 22) наблюдаются светлые пятна с диффузными краями и размерами около 0,1–0,2 мкм, обнаруживаемые благодаря абсорбционному контрасту, возникающему от кластеров с высокой концентрацией атомов кобальта в диффузионной паре Ni–Co. Заключение, что это кластеры именно атомов кобальта, делалось на том основании, что абсолютно такая же структура светлых пятен наблюдалась в бинарном сплаве Ni_3Co после его термообработки при высоких температурах (вставка на рис. 22) [22]. Очевидно, что образование таких кластеров происходит без каких-либо заметных изменений в параметрах кластеров и матрицы, которые могли бы привести к возникновению дифракционного контраста. Экспериментальные доказательства того, что распределение атомов Co в диффузионной паре Ni/Co постепенно изменяется от максимальной величины (когда в структуре виден только слой светлых диффузных пятен) до 25 % Co (когда виден только слой изолированных дефектов упаковки), представлены на рис. 23 [22].

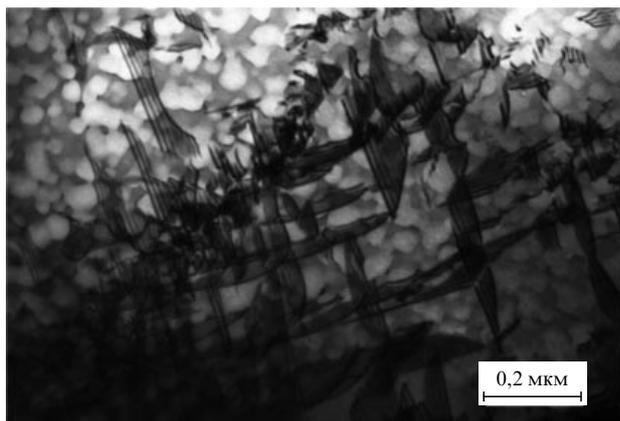


Рис. 23. Сплав $Ni_{50}Co_{25}Mo_{25}$. Закалка из жидкого состояния. Третий микроучасток той же самой фольги. Видны два слоя с различным содержанием Co.

Такое чередование микроучастков, имеющих разный химический состав, привело авторов [22] к мысли, что это именно те микроучастки, которые могут рассматриваться как соответствующие по химическому составу диффузионным парам Ni/Mo и Ni/Co. Размеры этих микроучастков, по-видимому, не менее чем на порядок больше, чем размеры самих кластеров или частиц, изображённых на рис. 23. Какие-либо границы между участками, видимые в электронном микроскопе, отсутствуют, так как границей между диффузионными парами, например, парой Ni/Mo (где наблюдаются частицы атомов Mo) и парой Ni/Co (где наблюдаются кластеры атомов Co), является однородный раствор Ni/(Mo, Co) с плавно меняющимся составом.

Такое распределение Co (см. рис. 23) показывает, что структуры двух типов (структура изолированных дефектов упаковки и кластеры атомов Co, сформировавшиеся в виде круглых светлых пятен) могут располагаться в матрице в виде чередующихся по толщине фольги слоёв, достаточно тонких, чтобы электронный пучок мог сформировать совместное изображение этих двух слоёв. Отсюда можно сделать заключение, что концентрация Co по толщине фольги в диффузионной паре Ni/Co изменяется и соответствует синусоидальному распределению его концентрации. Это можно объяснить только тем, что в диффузионной паре Ni/Co имеет место тенденция к расслоению, которая, как было показано в работе [17], существует в бинарных сплавах Ni–Co при температурах выше $600^{\circ}C$.

На рисунке 24 показано соотношение между нашими представлениями о микроскопических участках, которые соответствуют той или иной диффузионной паре, и электронно-микроскопическими результатами, которые были получены в работе [22] на модельном сплаве $Ni_{50}Co_{25}Mo_{25}$, закалённом из жидкого состояния.

Полученные в работе [12] результаты позволяют резюмировать, что уже в жидком состоянии в многокомпонентном сплаве происходит его разграничение на микроскопические участки, имеющие состав, соответствующий той или иной диффузионной паре атомов компонентов. Внутри этих микроучастков (т.е. внутри этих диффузионных пар) проявляются те же самые химические взаимодействия, которые имеют место в соответствующей

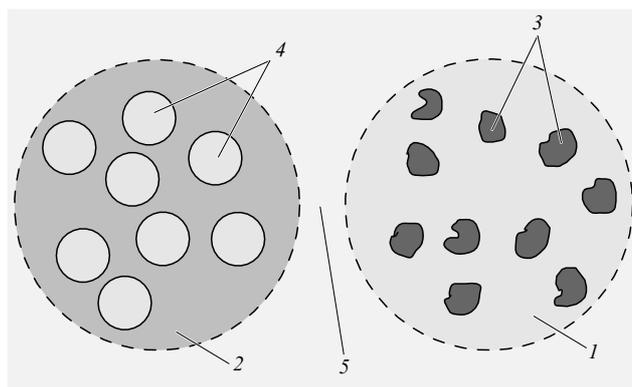


Рис. 24. Гипотетическое изображение микроучастков 1 и 2, в которых располагаются две различные диффузионные пары. Внутри этих микроскопических участков выделения 3 и 4, которые по своей морфологии подобны кластерам атомов Co в диффузионной паре Ni/Co и ОЦК-частицам атомов Mo в диффузионной паре Ni/Mo (сплав $Ni_{50}Co_{25}Mo_{25}$). 5 — граница между двумя диффузионными парами.

щих им по составу бинарных сплавов при тех же температурах.

При дальнейшем понижении температуры, когда в какой-либо из диффузионных пар изменяется знак энергии химического взаимодействия (происходит фазовый переход упорядочение – расслоение), изменяется и тип микроструктуры в этой диффузионной паре, но размеры микроучастков не меняются. Это обусловлено тем обстоятельством, что диффузионная подвижность атомов при температурах жидкого состояния, когда образуются диффузионные пары, и при температурах термообработки сплавов в твёрдом состоянии сильно различаются. Таким образом, размеры микроучастков, в которых располагаются те или иные диффузионные пары многокомпонентного сплава, образующиеся при температурах выше точки плавления сплава, не изменяются, какая бы последующая термообработка ни проводилась в этом сплаве при температурах ниже точки плавления. Теперь становится понятным, почему в различных точках фольги многокомпонентного сплава при исследовании его в электронном микроскопе обнаруживаются сильно различающиеся микроструктуры: в жидком состоянии и после затвердевания сплава он является разделённым на микроскопические участки, химический состав которых соответствует той или иной диффузионной паре.

7.2. Сплав $Ni_{65}Mo_{20}Cr_{15}$

Сплав $Ni_{65}Mo_{20}Cr_{15}$ принадлежит к группе сплавов на основе никеля, имеющих высокую стойкость против коррозии и содержащих в своём составе молибден и хром. Такие сплавы давно известны под общим названием "Хастеллой". Основным достоинством этих сплавов является их эффективная работа в условиях контакта с агрессивными средами при высоких давлениях и температурах. Все свойства таких сплавов достаточно хорошо изучены, однако микроструктурные аспекты формирования этих свойств продолжают оставаться не совсем понятными. Считается, что в температурном интервале $600-700^{\circ}C$ в сплаве Хастеллой образуются частицы упорядоченной фазы $L1_2$ (γ' -фазы), которые являются основной упрочняющей фазой, и что химический состав этой фазы соответствует соотношению $Ni_3(Mo, Cr)$ [23]. В других работах, например в [24],

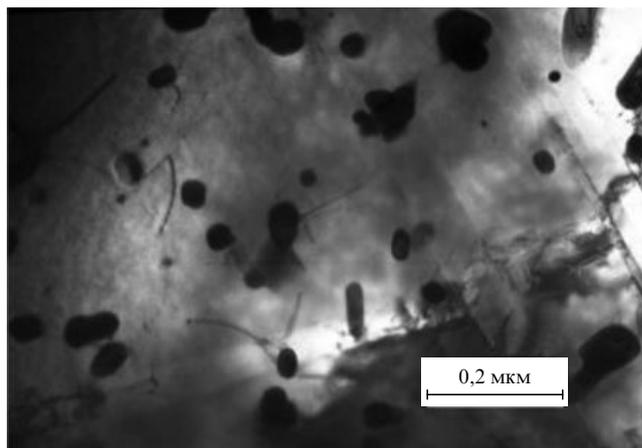


Рис. 25. Сплав $Ni_{65}Mo_{20}Cr_{15}$. Закалка от $1300^{\circ}C$. Частицы атомов Mo.

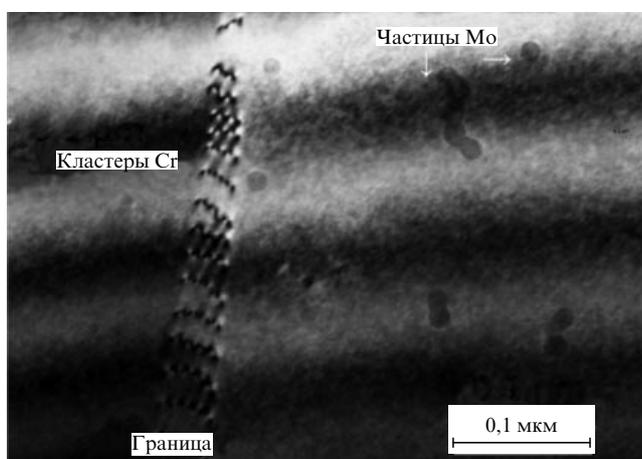


Рис. 26. Сплав $Ni_{65}Mo_{20}Cr_{15}$. Закалка от $1300^{\circ}C$. Кластеры атомов хрома (абсорбционный контраст). Растворяющиеся частицы Mo.

полагают, что основной упрочняющий эффект в этих сплавах возникает, когда в них выделяется упорядоченная фаза $Ni_2(Mo, Cr)$ типа Pt_2Mo со средним размером частиц порядка 10 нм.

Диффузионные процессы, протекающие в сплаве $Ni_{65}Mo_{20}Cr_{15}$, рассматривались в работе [23] как проходящие в трёх диффузионных парах Ni/Mo, Ni/Cr и Cr/Mo. Считалось также, что в этих диффузионных парах процессы образования микроструктур происходят аналогично тому, как они происходят в соответствующих бинарных сплавах систем Ni–Mo [12], Ni–Cr [20, 21] и Cr–Mo. После закалки сплава из жидкого состояния ($1600^{\circ}C$) на тех микроучастках фольги, в которых располагаются диффузионные пары Ni/Mo, микроструктура была аналогична той, которая была обнаружена в сплаве $Ni_{50}Co_{25}Mo_{25}$ (рис. 25). Это обусловлено тем, что в обоих сплавах формируется одна и та же диффузионная пара Ni/Mo. После выдержки сплава при $1300^{\circ}C$ в течение 1 ч частицы атомов Mo продолжают наблюдаться в структуре (рис. 26), однако их размеры уменьшаются и при температуре $1200^{\circ}C$ и ниже частицы уже не обнаруживаются. Это позволило оценить температуру перехода упорядочение–расслоение в диффузионной паре Ni/Mo исследуемого сплава как равную $1250^{\circ}C$ [23]. При исследовании бинарных сплавов Ni–20 ат. % Mo и Ni–25 ат. % Mo методом рентгеноэлект-

ронной спектроскопии такая температура перехода была определена как $1200^{\circ}C$ [12]. Можно полагать, что это достаточно хорошее совпадение.

Чтобы оценить, каковы межатомные химические взаимодействия в диффузионной паре Cr/Mo, автор [23] использовал результаты, на основании которых была построена общепринятая фазовая диаграмма Cr–Mo. Эта диаграмма представляет собой непрерывный ряд твёрдых растворов при температурах выше $890^{\circ}C$ и область фазового расслоения ниже этой температуры [14]. Однако термодинамические исследования сплавов этой системы при высоких температурах показали, что тенденция сплавов Cr–Mo к расслоению проявляется и при температурах, значительно превышающих $890^{\circ}C$. Например, в жидком ($1600^{\circ}C$) состоянии в сплавах этой системы методом измерения парциального давления пара над поверхностью образца были обнаружены положительные отклонения от закона Рауля [25]. Это позволяет сделать заключение, что в сплавах системы Cr–Mo при всех температурах имеет место тенденция к расслоению. Существование в диффузионной паре Cr/Mo при всех температурах нагрева сплава тенденции к расслоению приводит нас к выводу, что атомы Mo и Cr не смогут участвовать в совместном образовании ни химического соединения $Ni_2(Mo, Cr)$ типа Pt_2Mo , ни соединения $Ni_3(Mo, Cr)$ типа $L1_2$ (γ' -фаза). Действительно, попытка авторов [26] электролитически экстрагировать частицы $Ni_2(Mo, Cr)$ из твёрдого раствора сплава Хастеллой С-22НС и затем определить их химический состав не привела к желаемым результатам: количество хрома в осадке оказалось намного ниже ожидаемого.

На других участках этой же фольги (см. рис. 26) наблюдаются периодические волны абсорбционного контраста, который можно рассматривать как результат образовавшихся в диффузионной паре Ni–Cr концентрационных неоднородностей в распределении атомов хрома в твёрдом растворе. Очевидно, что такие кластеры образуются как следствие существования при высокой температуре в диффузионной паре Ni/Cr тенденции к расслоению [23]. Можно отметить большое сходство в расположении и форме кластеров в диффузионной паре Ni–Cr тройного сплава и в бинарном сплаве $Ni_{68}Cr_{32}$.

Концентрация компонентов в диффузионной паре Ni/Cr сплава соответствует той части фазовой диаграммы Ni–Cr, где в сплавах преобладает концентрация атомов никеля, т.е. где имеет место тенденция к расслоению при всех температурах нагрева (в том числе и после закалки из жидкого состояния) [20, 21]. Это означает, что в диффузионной паре Ni/Cr исследуемого сплава при всех температурах также будет наблюдаться тенденция к расслоению.

Как известно из справочной литературы, оптимальное сочетание коррозионной стойкости и вязкости у большинства сплавов типа Хастеллой наблюдается после термообработки при $1150–1175^{\circ}C$ (охлаждение в воде или на воздухе). Как следует из представленных здесь структурных результатов, именно при этих температурах происходит полное растворение в твёрдом растворе частиц атомов Mo, образовавшихся, когда сплав находился в жидком состоянии. Отсюда можно сделать вывод, что высокий уровень коррозионной стойкости, формирующийся в сплавах типа Хастеллой в результате термообработки их при $1150–1175^{\circ}C$, обязан своим происхождением двум факторам: 1) растворению микро-

структуры расслоения, сформировавшейся в жидком состоянии в диффузионной паре Ni/Mo в виде отдельных частиц атомов Mo; 2) существованию структуры расслоения, образующейся в диффузионной паре Ni/Cr в виде кластеров, имеющих диффузные границы с матрицей (см. рис. 26).

7.3. Сплав $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$

Сплав $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$ относится к группе износостойких сплавов, которые, как считается, приобретают высокую прочность и твёрдость благодаря образованию в них грубодисперсных частиц интерметаллической фазы Лавеса. Его состав близок к составу известных сплавов Tribaloy на базе Co — T-400C и T-800, содержащих примерно такое же количество Mo и Cr плюс около 2,5 % Si и 0,1–0,2 % C [27]. Сплавы такого состава обычно рассматриваются как заэвтектические, содержащие 30–70 % твёрдой интерметаллической составляющей, распределённой в относительно мягком твёрдом растворе. Твёрдая первичная фаза — это тройная фаза Лавеса, имеющая температуру плавления около 1560 °C и состав, приблизительно соответствующий составам $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ или CoMoSi . Аллотропическая природа кобальта обуславливает выделение как fcc-, так и hcp-кристаллических структур, или же той и другой одновременно (в зависимости от термообработки) [27]. Первичные дендриты фазы Лавеса имеют гексагональную структуру [28]. Полагают [28], что микроструктура сплава Tribaloy T-800 содержит фазу Лавеса $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$, которая образуется в процессе охлаждения сплава после его выплавки. Считается, что из всех составляющих сплав компонентов хром усиливает сопротивление коррозии и упрочняет твёрдый раствор (так как повышает вероятность протекания при комнатной температуре высокотемпературного фазового перехода $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$) [29]. Молибден и кремний используются для придания сплаву износостойкости благодаря их участию в образовании фазы Лавеса; молибден также упрочняет твёрдый раствор, а кобальт имеет тенденцию к повышению вязкости матрицы [29]. При этом ни в одной из указанных выше работ не приводится информация о том, при каких температурно-временных условиях формируются и распадаются фазы Лавеса в сплавах типа Tribaloy.

Как видно из общепринятых бинарных фазовых диаграмм Co–Cr и Cr–Mo, при приблизительно тех же соотношениях компонентов, что и в соответствующих диффузионных парах исследуемого сплава $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$, между атомами Co и Cr, Cr и Mo имеет место только отталкивающее взаимодействие, т.е. происходит расслоение, причём во всём диапазоне температур нагрева [14]. В сплаве $\text{Co}_{70}\text{Mo}_{30}$ тенденция к расслоению сохраняется в диапазоне температур от комнатной вплоть до солидус [6]. Это было показано экспериментально с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (рис. 27) [30]. Твёрдость сплава $\text{Co}_{70}\text{Mo}_{30}$ при комнатной температуре, имеющего микроструктуру, показанную на рис. 27, составляет 850 HV. При температуре, близкой к температуре солидус (1335 °C), в сплаве $\text{Co}_{70}\text{Mo}_{30}$ происходит фазовый переход упорядочение – расслоение и, следовательно, только выше этой температуры в сплаве возможно образование химических соединений [30].

Диффузионные процессы в сплаве $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$ рассматривались автором [31] как протекающие в трёх диффузионных парах Co/Mo, Co/Cr и Mo/Cr. Предполага-

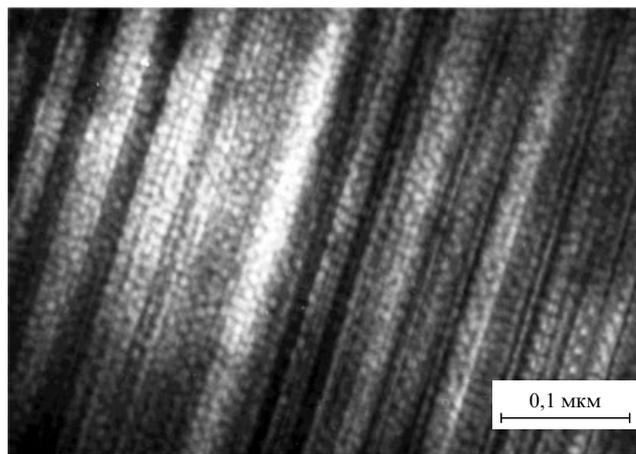


Рис. 27. Бинарный сплав $\text{Co}_{70}\text{Mo}_{30}$. Закалка от 1300 °C в воду. Ячеистая микроструктура расслоения.

лось, что фазовые переходы, имеющие место в этих диффузионных парах, проходят аналогично фазовым переходам в соответствующих бинарных сплавах систем Co–Mo, Co–Cr и Mo–Cr. Очевидно, что очерёдность и полнота протекания этих фазовых переходов зависит от температуры, при которой проводится термообработка сплава, а также от соотношения величин химического сродства между элементами в тех или иных диффузионных парах при каждой из исследуемых температур.

Соотношение атомов Co и Cr в диффузионной паре Co/Cr исследуемого сплава равно примерно 4:1. При таком же соотношении атомов в бинарном сплаве, согласно известной фазовой диаграмме Co–Cr [14], твёрдый раствор A1 начинает расслаиваться, когда его температура становится ниже 900 °C. Выше 900 °C, согласно диаграмме, его структура — это твёрдый раствор, а в действительности она неизвестна. Можно полагать, что этот сплав при температуре выше 900 °C также имеет тенденцию к расслоению, так как при составах, близких к эквиаtomному, в этой системе расслоение сплава начинается непосредственно из жидкого состояния [14].

На рисунке 28 представлены достаточно крупные взаимосвязанные частицы, обнаруженные после закалки от температур в диапазоне ликвидус–солидус. Их внеш-

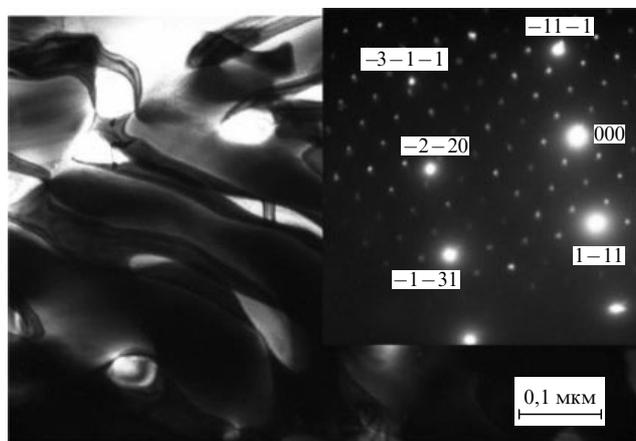


Рис. 28. Сплав $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$. Закалка сплава из жидкого состояния. На вставке — электронограмма от фазы Co_3Mo .

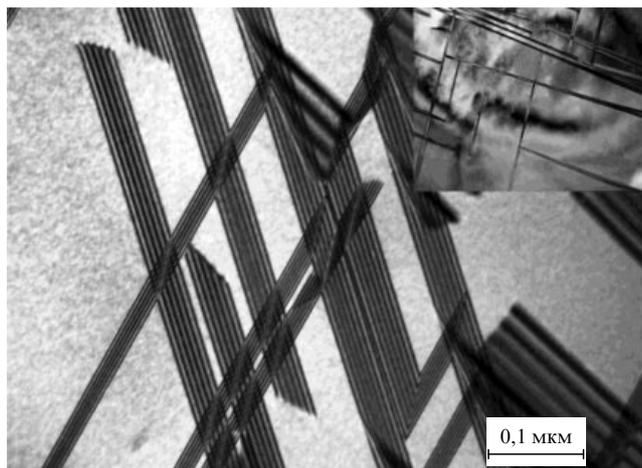


Рис. 29. Сплав $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$. Закалка сплава из жидкого состояния. На вставке — дефекты упаковки, расположенные перпендикулярно плоскости фольги.

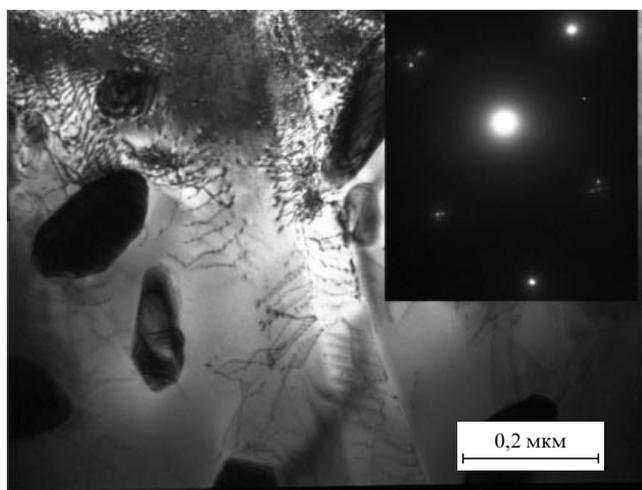


Рис. 30. Сплав $\text{Co}_{53}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{12}$. Закалка от 1000°C . Видны частицы атомов хрома.

ние контуры позволяют говорить, что они сформировались в условиях отсутствия упругого сопротивления окружающей среды, т.е. в жидком растворе. Электронограмма, представленная на вставке к рис. 28, свидетельствует, что такие частицы имеют гексагональную структуру D_{019} , которая свойственна фазе Co_3Mo .

Термообработка сплава при 1250°C в течение 1 ч приводит к полному растворению частиц Co_3Mo -фазы, образовавшихся в жидком состоянии сплава. Наблюдается микроструктура с большим числом дефектов упаковки (рис. 29), свидетельствующих о низкой энергии дефектов упаковки в этой структуре. На другом участке этой же фольги видны скопления частиц ОЦК-фазы, представляющие собой частицы атомов хрома, образовавшиеся при расслоении в диффузионных парах Co/Cr и Mo/Cr (рис. 30).

7.4. Изменения в электронной структуре сплавов при фазовом переходе упорядочение – расслоение

Обнаружение во многих сплавах фазового перехода упорядочение – расслоение помогло понять, что именно

химические взаимодействия между атомами компонентов определяют все происходящие в сплавах диффузионные процессы, приводящие к образованию тех или иных фаз. Возникает вопрос: что же является причиной возникновения такого перехода? Очевидно, что какие-либо изменения в типе микроструктуры, в том числе и фазовый переход упорядочение – расслоение, не могут происходить без соответствующих изменений в электронной структуре сплава. Поэтому в работе [32] были проанализированы изменения в электронной структуре, которые были сопоставлены с изменениями в микроструктуре при фазовом переходе упорядочение – расслоение.

Как хорошо известно, фундаментальные свойства твёрдых тел определяются характером химической связи между ближайшими соседями. Под химической связью обычно понимается совокупность всех сил, действующих на каждый атом в твёрдом теле и удерживающих его в положении равновесия. Между атомами существуют сильные химические связи трёх основных типов: металлическая, ионная и ковалентная связи. Считается, что металлическая связь возникает в металлах, когда валентные электроны обобществляются и образуют электронный газ. В сплавах, как и в чистых металлах, также происходит коллективизация валентных электронов. Однако присутствие в сплаве двух и более сортов металлических атомов, между которыми имеют место те или иные химические взаимодействия, приводит к возникновению сильной химической связи других типов: ионной и ковалентной. Ионная связь возникает, когда одна и более пар валентных электронов, которые должны были участвовать в образовании электронного газа, оказываются локализованными на двух соседних разноимённых атомах, приводя к образованию в них общих орбиталей. Ковалентная связь возникает, когда одна и более пар валентных электронов, которые должны были участвовать в образовании электронного газа, оказываются вовлечёнными в образование гибридных орбиталей между одноимёнными атомами. Таковы вкратце современные представления о химических связях в металлах и сплавах.

Если сопоставить существующие представления о природе химической связи в металлических сплавах с рассматриваемыми в настоящей статье результатами исследования микроструктур, формирующихся при фазовом переходе упорядочение – расслоение, то возникает ощущение, что как в первом, так и во втором случае обсуждается одно и то же явление, описываемое, однако, с использованием различающейся терминологии. Действительно, ионная составляющая связи, имеющая место в сплаве A(B) между атомами растворённого компонента B и их ближайшими соседями — атомами растворителя A , проявляется, если атом B , диффундируя в решётке сплава A(B) , в какой-то момент времени случайно оказывается ближайшим соседом атома A , и как результат такого мгновенного соседства происходит локализация пары валентных электронов на этих двух разноимённых атомах с образованием общих орбиталей. На микроструктурном уровне в сплаве возникает тенденция к упорядочению и образуется химическое соединение A_mB_n .

Ковалентная составляющая химической связи проявляется в том случае, если два атома растворённого компонента B , диффундируя в сплаве, в какой-то момент времени случайно оказываются ближайшими соседями, и в результате такого мгновенного соседства некото-

рые пары их валентных электронов оказываются вовлечёнными в образование гибридных орбиталей между этими двумя атомами. На микроструктурном уровне в сплаве возникает тенденция к расслоению и формируются кластеры атомов В.

Поэтому становится понятным, что тенденция к упорядочению возникает благодаря существованию в металлическом сплаве, наряду с металлической, ионной составляющей химической связи между атомами А и В, а тенденция к расслоению проявляется благодаря существованию, наряду с металлической, ковалентной составляющей химической связи между парами атомов В. Таким образом, фазовый переход упорядочение – расслоение включает в себя два элементарных акта: делокализацию валентных электронов на атомах А и В и гибридизацию части валентных электронов на парах атомов В, а переход расслоение – упорядочение — дегибридизацию валентных электронов на парах атомов В и локализацию части валентных электронов на атомах А и В. Этот переход происходит благодаря электрон-фононному взаимодействию, которое при распаде какой-либо пары металлических атомов, например, с ионной связью приводит к испусканию фонона, а последующее формирование пары атомов с ковалентной связью приводит к поглощению фонона. Существование такого электронного перехода может означать, что при изменении температуры нагрева сплава ионная составляющая химической связи между атомами заменяется ковалентной, и наоборот.

Поэтому можно говорить, что фазовый переход упорядочение – расслоение, который на микроструктурном уровне проявляется как изменение знака энергии химического взаимодействия между атомами А и В, на электронном уровне проявляет себя точно таким же образом: это переход от состояния, когда все пары валентных электронов, локализованных на атомах А и В и формирующих между ними ионные связи, выходят из этого состояния, а в то же время пары некоторых валентных электронов оказываются вовлечёнными в образование гибридных орбиталей, теперь уже между двумя атомами В (что приводит к образованию скопления атомов В, т.е. к расслоению). Это позволяет нам называть такой переход переходом от локализации к гибридизации той части валентных электронов, которая не участвует в формировании металлической связи. Полученные результаты впервые позволяют сделать вывод, что при определённых условиях (изменении температуры и/или состава сплавов) ионная составляющая химической связи может трансформироваться в ковалентную, и наоборот. Теперь становится понятно, что причиной фазового перехода упорядочение – расслоение, проходящего на микроструктурном уровне, является электронный переход ковалентная связь ↔ ионная связь [32].

Микроструктурные изменения в сплавах, обусловленные таким переходом, наступают значительно позже по времени, так как на то, чтобы произошёл диффузионный переход в микроструктуре, требуется на несколько порядков больше времени, чем на электронный переход от ковалентной связи к ионной.

7.5. Диффузионные пары в многокомпонентных сплавах

В отличие от бинарных, в многокомпонентных сплавах не всё так ясно и понятно. И главное препятствие в понимании процесса заключается в том, каким образом в

многокомпонентном сплаве формируются диффузионные пары атомов компонентов. Очевидно, что добавление в какой-либо сплав АВ нового компонента, например С, не приводит к изменению природы химического взаимодействия между атомами А и В, а только добавляет новые взаимодействия А – С и В – С. Поэтому процесс образования новых фаз в многокомпонентных сплавах будет происходить по тем же законам, которые были обнаружены в соответствующих бинарных сплавах. Однако этот процесс будет ограничен размером только того микроскопического участка, в котором расположена данная диффузионная пара. Возникает вопрос: каковы причины, приводящие к образованию в многокомпонентных сплавах микроскопических участков, состав каждого из которых соответствует той или иной диффузионной паре? Анализируя все возможные в таких сплавах химические взаимодействия, автор [33] пришёл к выводу, что причины абсолютно те же самые, что и в любом бинарном сплаве: существование в сплаве ковалентных и ионных химических связей между атомами компонентов.

Теперь становится ясным, почему электронный микроскоп обнаруживает разные микроструктуры на разных микроскопических участках фольги одного и того же многокомпонентного сплава: этот сплав уже был разделён на микроскопические участки до его затвердевания. Это означает, что любой свежесплавленный слиток не имеет микроструктуру однородного твёрдого раствора, как считалось ранее, а представляет собой структуру, состоящую из микроскопических участков, каждый из которых имеет химический состав, соответствующий той или иной диффузионной паре, составляющей сплав. Размеры этих микроскопических участков не меняются при любой последующей термообработке, так как все эти термообработки проводятся при температурах ниже температуры затвердевания сплавов, когда уже произошло разделение сплава на диффузионные пары. В то же время каждая последующая термическая обработка изменяет микроструктуру сплава в каждой диффузионной паре по-разному. Если при изменении температуры обработки изменяется знак энергии химического взаимодействия (проходит фазовый переход упорядочение – расслоение), то меняется также и тип микроструктуры в соответствующей диффузионной паре. Если же этого перехода не происходит, изменение температуры термической обработки сплава приводит только к изменению дисперсности прежде существовавших частиц той же фазы.

7.6. Выводы к разделу "Многокомпонентные сплавы"

1. Химические взаимодействия между разнородными атомами во всех многокомпонентных сплавах реализуются по принципу парного химического взаимодействия. В многокомпонентных сплавах АВС такое взаимодействие происходит благодаря тому, что эти сплавы уже в жидком состоянии оказываются разделёнными по составу на диффузионные пары А/В, А/С и В/С. Процесс такого разграничения может происходить только в жидком состоянии сплава, когда диффузионная подвижность атомов очень высока и сопротивление окружающей среды сравнительно невелико. Движущей силой такого процесса разбиения является существование в сплаве ионной и ковалентной составляющих химической связи. В результате такого разделения в сплаве фор-

мируются микроучастки, в каждом из которых располагается та или иная диффузионная пара, между атомами которой имеет место либо ковалентная связь (тенденция к расслоению), либо ионная связь (тенденция к упорядочению). Поэтому на одной и той же фольге после закалки в воду из жидкого состояния сплава обнаруживаются различающиеся микроструктуры, соответствующие той или иной диффузионной паре.

2. Фазовый переход упорядочение – расслоение происходит во многих диффузионных парах при изменении температуры нагрева многокомпонентного сплава. Он заключается в том, что при определённой температуре в бинарных сплавах и соответствующих им по составу диффузионных парах многокомпонентного сплава происходит, казалось бы, удивительное явление — знак химического взаимодействия между разнородными атомами изменяется на обратный. Вследствие такого изменения знака изменяется и тип микроструктуры: растворяется прежняя микроструктура и образуется микроструктура, соответствующая новому знаку энергии химического взаимодействия. Вот почему при разработке новых многокомпонентных сплавов так важно знать температуру фазового перехода упорядочение – расслоение того бинарного сплава, который соответствует по составу той или иной диффузионной паре многокомпонентного сплава.

3. Для каждого семейства многокомпонентных сплавов предлагается создать банк структурных данных, куда бы вошли все экспериментальные результаты, в том числе и температура (линия) фазового перехода упорядочение – расслоение, полученные методом ПЭМ для тех бинарных сплавов, которые близки по составу к той или иной, значительной по концентрации диффузионной паре исследуемого многокомпонентного сплава. Зная такие данные для бинарного сплава, становится возможным предсказать структурные изменения в соответствующей диффузионной паре многокомпонентного сплава и тем самым заранее представить, какими свойствами будет обладать будущий многокомпонентный сплав.

8. Заключение

1. Представления о том или ином физическом явлении со временем всегда претерпевают изменения и обычно соответствуют уровню той экспериментальной техники, которая имела место в рассматриваемый период времени. Во многих случаях последующая судьба этих представлений и теорий бывает незавидной. Вспомним модные в своё время классическую теорию "зарождения и роста" новой фазы, теорию зарождения специальных карбидов "на месте" в легированных сталях и т.п. Где сейчас они? Они постепенно забываются, ввиду того что не в состоянии объяснить протекающие в сплавах процессы так, как это происходит в действительности. Но в то же время есть теории и представления, которые также пришли к нам из прошлого века, но у которых совершенно иная судьба: они так въелись в наше сознание, что даже сейчас, когда эксперимент их повсеместно не подтверждает, кажутся нам истиной в последней инстанции. Например, мы не представляем себе равновесные фазовые диаграммы без областей твёрдых растворов при высоких температурах, хотя последние, с точки зрения термодинамики, не являются равновесной фазой и поэтому не должны присутствовать на диаграмме. Мы

не представляем себе вероятность распада закалённого твёрдого раствора без его "пересыщения" по легирующему компоненту, которое происходит при понижении температуры раствора. Мы не представляем себе термообработку, которая бы проводилась для получения высокодисперсной двухфазной структуры и не включала бы в себя предварительную высокотемпературную закалку из области твёрдого раствора. Поэтому обнаружение в сплавах фазового перехода упорядочение – расслоение, возможно, поможет нам расстаться с этими иллюзиями.

2. В природе, как известно, любые растворы, состоящие из атомов разного сорта, не являются идеальными, и поэтому при температурах, при которых атомы компонентов способны диффундировать на сравнительно большие расстояния, распадаются. Эта аксиома термодинамики известна давно и относится также ко всем твёрдым растворам в металлических сплавах. В то же время все равновесные фазовые диаграммы, построенные к настоящему времени для бинарных металлических систем, в большинстве своём содержат области твёрдых растворов, особенно при высоких температурах, когда диффузионная подвижность разнородных атомов и их энергия химического взаимодействия достаточны для их распада. Таким образом, на существующих равновесных фазовых диаграммах оказываются представленными области, в которых фаза (твёрдый раствор) равновесной не является.

3. Экспериментально обнаруженный нами фазовый переход упорядочение – расслоение протекает в большинстве бинарных сплавов и заключается в том, что при определённой для каждой системы температуре нагрева сплава, а иногда и при изменении концентрации сплавов в них происходит изменение знака энергии химического взаимодействия между разнородными атомами, составляющими сплав. При определённой температуре в бинарных сплавах и соответствующих им по составу диффузионных парах многокомпонентного сплава происходит, казалось бы, удивительное явление — знак химического взаимодействия между разнородными атомами изменяется на обратный. Как следствие такого изменения знака, изменяется тип микроструктуры: прежняя микроструктура растворяется и микроструктура, соответствующая новому знаку энергии химического взаимодействия, образуется. Поэтому при разработке новых многокомпонентных сплавов важно знать температуру фазового перехода упорядочение – расслоение бинарного сплава, по составу соответствующего той или иной диффузионной паре многокомпонентного сплава.

4. Обнаружение в сплавах фазового перехода упорядочение – расслоение и привлечение к объяснению этого перехода электронной теории сплавов (электронный переход ионная связь ↔ ковалентная связь) полностью изменяет сложившиеся научные представления в материаловедении. Существование в природе таких переходов означает, что все прежние представления о твёрдом растворе, о его распаде, происходящем благодаря понижению растворимости с понижением температуры, не соответствуют действительности. Введение понятия диффузионная пара полностью изменяет наши представления о том, как происходит процесс зарождения новых фаз в многокомпонентных сплавах и почему выделяющиеся фазы в них могут быть только одно- или двухкомпонентными. Становится также возможным закрыть вопрос о

том, почему при закалке сплавов из "области твёрдых растворов" образуется не структура однородного твёрдого раствора, а двухфазная структура.

5. Существование в природе такого перехода означает, что все старые представления о распаде сплавов, происходящем благодаря понижению растворимости с понижением температуры, не соответствуют действительности, и, следовательно, фазовые диаграммы, сконструированные на базе таких принципов, не отражают реальной картины происходящих в сплавах процессов распада. Поэтому введение такой концепции, как фазовый переход упорядочение – расслоение, изменяет генеральный подход к созданию фазовых диаграмм. В связи с этим основным методом исследования микро- и кристаллической структуры должен стать метод ПЭМ. Такую реконструкцию фазовых диаграмм необходимо начинать с экспериментального обнаружения температур фазового перехода упорядочение – расслоение для каждой из бинарных систем (а может быть, и для каждой группы сплавов) и нанесения этих линий на соответствующие фазовые диаграммы. Учитывая, сколько бинарных систем существует в природе, легко догадаться, сколько лет может длиться такая работа.

Список литературы

- Melton K N, Edington J W *Scr. Metall.* **6** 501 (1972)
- Knights R, Wilkes P *Acta Metall.* **21** 1503 (1973)
- Ardell A J, Nicholson R B *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1793 (1966)
- Watts A J, Ralph B *Acta Metall.* **25** 1013 (1977)
- Ericsson T, Cohen J B *Acta Crystallogr. A* **27** 97 (1971)
- Higgins, Wilkes P *Phil. Mag.* **8** **25** 599 (1972)
- Устиновщиков Ю И, Пушкарёв Б Е *УФН* **176** 611 (2006); Ustinovshchikov Yu I, Pushkarev B E *Phys. Usp.* **49** 593 (2006)
- Ustinovshnikov Y, Pushkarev B, Igumnov I J. *Mater. Sci.* **37** 2031 (2002)
- Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов* (М.: Наука, 1974); Пер. на англ. яз.: Khachatryan A G *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: Wiley, 1983)
- Ustinovshnikov Y, Shirobokova M, Pushkarev B *Acta Mater.* **44** 5021 (1996)
- Ustinovshnikov Y, Shabanova I J. *Alloys Comp.* **578** 292 (2013)
- Ustinovshnikov Y, Shabanova I *Mater. Chem. Phys.* **129** 975 (2011)
- Ustinovshnikov Yu I, Shabanova I N, Lomova N V *J. Adv. Microsc. Res.* **8** 27 (2013)
- Okamoto H, Schlesinger M E, Mueller E M (Eds) *ASM Handbook Vol. 3 Alloys Phase Diagrams* (Materials Park, OH: ASM Intern., 1992)
- Aoki Y, Echigoya J *Scr. Metall.* **19** 639 (1985)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **639** 669 (2015)
- Устиновщиков Ю И, Пушкарёв Б Е *Металлы* (4) **32** (2005); Ustinovshnikov Yu I, Pushkarev B E *Russ. Metall. Metally* **2005** 315 (2005)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **528** 141 (2012)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **575** 10 (2013)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **543** 227 (2012)
- Ustinovshnikov Y *Mater. Chem. Phys.* **165** 14 (2015)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **614** 113 (2014)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **588** 470 (2014)
- Tiley J et al. *Acta Mater.* **57** 2538 (2009)
- Jacob K T, Kumar B V Z. *Metall.* **77** 207 (1986)
- Cieslak M J, Headley T J, Romig A D *Metall. Trans. A* **17** 2035 (1986)
- Davis J R *Nickel, Cobalt, and Their Alloys* (Materials Park, OH: ASM Intern., 2000) p. 362
- Day J, Huang X, Yao M *J. Mater. Eng. Perform.* **13** 158 (2004)
- Nsoesie S et al. *Int. J. Mater. Mech. Eng.* **2** (3) 48 (2013)
- Ustinovshnikov Y, Shabanova I *Mater. Chem. Phys.* **135** 254 (2012)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **602** 135 (2014)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **714** 476 (2017)
- Ustinovshnikov Y J. *Alloys Comp.* **735** 2298 (2018)

Pairwise interatomic interaction in alloys

Yu.I. Ustinovshchikov

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. im. Tat'yany Baramzinoi 34, 426067 Izhevsk, Russian Federation
E-mail: ust@udman.ru

The concepts of the physics of metallic alloys regarding the driving forces of diffusion phase transformations, the nature of solid solutions, the chemical interatomic interaction energy, the principles of plotting phase diagrams, and the principles of heat treatment of alloys are critically reviewed. The ordering–separation phase transition, which is due to the recently detected property of alloys to change the sign of a chemical interatomic interaction when temperature changes, is shown to change these concepts radically. Experimental data that fully support the ideas advanced in this review are presented (comprehensive experimental data for Ni–Cr and Co₃V alloys are given). The problem of the diffusion processes in multicomponent alloys is considered in detail. They are shown to occur according to the model of pairwise chemical interatomic interaction. The formation of diffusion couples in a multicomponent alloy begins in its liquid state. When temperature decreases, this process occurs in each diffusion couple, similarly to the phase formation in the corresponding binary alloys.

Keywords: ordering–separation phase transition, ionic bond ↔ covalent bond electronic transition, diffusion couples

PACS numbers: 64.70.K–, 64.75.Nx

Bibliography — 33 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (7) 715–731 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.10.038687>

Received 15 May 2019, revised 29 September 2019

Physics – Uspekhi **63** (7) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038687>