

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Cahn Robert W

Kouzlo neuspořádanosti

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 40 (1995), No. 2, 100--105

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139352>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1995

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Kouzlo neuspořádanosti

Robert W. Cahn, F.R.S.

*Vratně uspořádatelné fáze slitin mohou být v zásadě tepelně neuspořádané, tj. zaka-
leny dostatečně rychle v pevném stavu z teplot nad kritickou teplotou uspořádání, aby
se zabránilo vzniku uspořádání na dlouhou vzdálenost.*

*Je diskutována potřebná rychlost kalení na základě rychlosti samodifúze při kritické
teplotě se zvláštním zřetelem na β -mosaz, CuZn. Diskuse je rozšířena na chování
fází permanentně uspořádaných, které jsou uspořádány až do teploty tání. Závěrem
jsou udány některé důvody, proč je v zájmu fyzikální metalurgie mít možnost studovat
neuspořádané nebo částečně uspořádané fáze.*

Slitiny s transformací uspořádaný \leftrightarrow neuspořádaný stav

Slabě uspořádané slitiny mají nízkou kritickou teplotu uspořádání T_c , protože ta je přímo úměrná energii uspořádání. Vratně se uspořádávají a rozuspořádávají slitiny, pro něž $T_c < T_m$, kde T_m je teplota tání. Příklady této kategorie jsou dobře známá Cu₃Au a dále CuAu, Fe₃Al, FeCo, Ti₃Al, CuPt, CuZn. Ostatní slitiny s daleko vyššími teplotami uspořádání mají kritické (tzv. virtuální) teploty vyšší než T_m . Příklady jsou Ni₃Al, NiAl, Nb₃Al, TiAl. Tyto fáze se nazývají stále (permanentně) uspořádané slitiny.

Vratně uspořádané slitiny mohou být rozuspořádány (narušeno úplně uspořádání na dlouhou vzdálenost) kalením v pevném stavu z teplot nad T_c , ale pod T_m . Permanentně uspořádané slitiny nemohou být tímto způsobem rozuspořádány. Zde jsou jedinými možnostmi ultrarychlé chlazení kapalné slitiny-taveniny [1, 2] nebo rozuspořádání mechanickým zpracováním [3, 4] nebo ozařováním [5].

Tepelné zpracování vratně uspořádaných slitin lze dělit do tří kategorií:

(1) Slitiny, které mohou být snadno rozuspořádány kalením v pevném stavu nebo znovu snadno uspořádány pomalým ochlazováním. (2) Slitiny, v nichž je frekvence atomárních přeskoků při a blízko T_c — tj. koeficient samodifúze — tak velká, že běžné kalicí rychlosti jsou nedostatečné k tomu, aby se zabránilo uspořádání. Uspořádaný stav je obtížné rozuspořádat. (3) Slitiny, pro něž je koeficient samodifúze blízko T_c

Prof. ROBERT W. CAHN, F.R.S., Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Pembroke Str., Cambridge CB2 3QZ, Velká Británie.

Obsah článku je stručnou verzí přednášky, kterou prof. R. W. Cahn přednesl v září 1993 při Doktorandském týdnu Matematicko-fyzikální fakulty University Karlovy a bude publikován v Materials Science Forum. Redakce děkuje Materials Science Foru a nakladatelství Trans Tech Publications za souhlas s publikováním českého překladu v PMFA.

Přeložil PETR KRATOCHVÍL.

© Trans Tech Publications, Hardstr. 13 — P.O.B. 100, CH-4711 Aedermannsdorf.

tak nízký, že je těžké nebo nemožné dosáhnout měřitelného uspořádání na dlouhou vzdálenost i při velmi pomalém ochlazování. Uspořádání je obtížné.

Předmětem tohoto mého článku je zkoumat kritéria, která tuto klasifikaci umožňují a podmiňují.

Zakalení neuspořádaného stavu

V počátečním studiu intermetalik, které se zabývalo materiály, které jsou dnes modelovými slitinami, se srovnávala mikrostruktura a mechanické vlastnosti téže slitiny v úplně uspořádaném a úplně neuspořádaném stavu a v některých mezistavech. K tomu byla slitina tepelně rozuspořádána a potom tepelně zpracována, aby se získal částečný nebo úplný pořádek [6, 7]. Taková měření byla prováděna na Cu_3Au , Ni_3Fe , Ni_3Mn , Mg_3Cd , Ni_4Mo , FeCo , Fe_3Al , CuPt , aby byla citována ta nejdůležitější. Existují i jiné fáze, konkrétně Ti_3Al ($T_c = 1480^\circ\text{C}$), které tímto způsobem sledovány nebyly. Velmi vysoká kritická teplota činí zakalení neuspořádaného stavu v Ti_3Al nemožným.

Jiná důležitá slitina, β -mosaz neboli CuZn , není do tohoto souboru zahrnuta, navzdory tomu, že její kritická teplota má hodnotu pouhých 466°C . Před mnoha lety došlo k rozmachu velmi kvalitního výzkumu mechanických vlastností zakalené CuZn [8, 9, 10, 11], ale pomocí měření vnitřního tření [12] a později pomocí měření elektrického odporu [13] bylo zjištěno, že i velmi rychlé kalení v pevném stavu umožnilo udržet jen velmi malou část materiálu v neuspořádaném stavu (parametr uspořádání $S \approx 0,99$).

Zjistilo se, že skluzové napětí je kalením podstatně ovlivněno. V zakalené slitině CuZn se skluzové napětí významně mění s teplotou kalení; to ale nemůže být způsobeno nějakou podstatnou změnou stupně uspořádání slitiny. Původ těchto změn byl připsán nespecifikovaným „defektům“ a nečistotám, jako je dusík. K lepšímu pochopení by ale zřejmě došlo, kdyby bylo možné zkoumat tuto důležitou fázi v různých stupních uspořádání.

Nemožnost zakalit neuspořádaný stav v CuZn byla až dosud připisována skutečnosti, že uspořádání β -mosazi je příkladem ideální transformace druhého druhu (viz např. Als-Nielsen [14]). Důsledkem pak je, že při takových přechodech nemusí existovat aktivační bariéra pro uspořádání. Vůbec však není jasné, zda toto tvrzení má nějaký fyzikální důvod (v každém případě charakteristiky fázového přechodu druhého druhu jsou omezeny na úzký teplotní obor blízko kritické teploty). Navíc toto spojení není nutné, protože jak uvidíme, lze vysvětlit nemožnost vytvořit neuspořádaný stav zakalením pouze na základě úvahy o difúzních koeficientech.

Naměřené hodnoty koeficientů samodifúze ve fázích, u nichž dochází k uspořádávání, byly shromážděny autorem před několika lety [15]. Extrapolací je možné z hodnot změřených nad nebo pod T_c určit koeficient samodifúze aspoň jedné ze složek při T_c . I když v binární slitině nebyl koeficient difúze měřen, není to taková chyba, protože koeficient difúze obou složek se neliší o více než přibližně jeden řád. Nejpečlivější měření koeficientu samodifúze (obou složek) v dostatečně širokém teplotním oboru jak nad, tak i pod T_c byla provedena ve stechiometrické mosazi v klasické publikaci

Kupera et al. [16], dosud stále často citované. V této slitině a ostatních majících tutéž B2 strukturu (odvozenou z k. pr. c. neuspořádané mřížky), koeficienty difúze „obsahují“ mnohem vyšší aktivační energii v uspořádaném než neuspořádaném stavu. Ve sloučeninách s $L1_2$ nadmřížkou (Cu_3Au -typu) jsou aktivační energie pod a nad T_c skoro stejné, ale i zde uspořádávání poněkud snižuje koeficient difúze [15]. Tyto rozdíly v chování lze interpretovat na základě rozdílnosti těchto dvou nadmřížek.

Níže je uvedena tabelárně korelace mezi odezvou různých slitin na kalení v pevném stavu a hodnotami jejich difúzních koeficientů při T_c :

ZACHLAZENÍ NEUSPOŘÁDANÉHO STAVU VE VZTAHU KE KOEFICIENTU SAMODIFÚZE

1.	Cu_3Au ($L1_2$):	Zdánlivě dokonalý neuspořádaný stav je dosažitelný již při pokojové teplotě zakalením v pevném stavu do vody z teplot nad T_c ($= 390^\circ C$). $D_{Cu} \approx 10^{-18} - 10^{-20} m^2/s$ při T_c (měření vykazuje jakýsi rozptyl). D_{Au} není známo.
2.	$CuZn$ ($B2$):	Nikomu se dosud nepodařilo zakalit víc než nepatrné množství neuspořádaného stavu kalením v pevném stavu z teplot nad T_c ($= 466^\circ C$). $D_{Cu} \approx D_{Zn} = 5 \times (10^{-13} - 10^{-12}) m^2/s$ [16].
3.	$(Co_{0,78}Fe_{0,22})_3V$ ($L1_2$):	Tuto fázi lze kalit do vody v pevném stavu z teplot nad T_c ($= 910^\circ C$). $D_{Co} = 3 \times 10^{-17} m^2/s$ při T_c [17]. Tyto údaje ukazují, že vysoká hodnota T_c není překážkou k zakalení neuspořádaného stavu za předpokladu, že koeficient difúze při této teplotě je nízký. V této slitině D je asi o čtyři řády menší při T_c než u β -mosazi, ačkoli β -mosaz má $T_c \approx 450^\circ C$, což je nižší než T_c u slitiny $Co-Fe-V$.
4.	Ni_3Al ($L1_2$):	Kalení v pevném stavu nelze použít, ačkoli je známo, že zdánlivá T_c je pouze několik stupňů nad teplotou tání [18]. Částečně neuspořádaný stav byl dosažen prudkým kalením taveniny [19] a neuspořádaný stav i použitím mírnějších rychlostí chlazení z taveniny, když slitina byla legována železem, aby se poněkud snížila její uspořádací energie [2]. Pro binární slitinu je $T_m = 1385^\circ C$ a vypočtená zdánlivá $T_c \approx 1450^\circ C$. Úplně neuspořádaný stav je možno získat kalením z plynného stavu (to je však jiná historie!). D_{Ni} je v uspořádaném stavu (extrapolováno k T_c) $\approx 10^{-13} m^2/s$.
5.	$NiAl$ ($B2$):	V této slitině nebyl nikdy zakalen z taveniny byt jen částečně neuspořádaný stav, ani se nedosáhlo nepořádku ozařováním nebo mechanickým mletím. Fáze je velmi silně uspořádaná (vypočtená $T_c > 4000^\circ C!$). D_{Ni} při T_m ($= 1638^\circ C$) $\approx 10^{-11} m^2/s$.

Tabulka ukazuje dvě věci:

(1) Koeficienty samodifúze nevykazují žádnou souvislost s hodnotami T_c . Rychlost pohybu atomů složek v CuZn je při její nízké kritické teplotě o mnoho řádů vyšší, než by se očekávalo ze srovnání s Cu₃Au nebo s ternární fází Co–Fe–V. To může implikovat, že difúze je ve fázích se strukturou B2 mnohem rychlejší než v L1₂ fázích, ačkoliv není jasné, proč by tomu tak mělo být. Jistě, důvody pro zvláště rychlou difúzi v β -mosazi (jak pod, tak i nad T_c) zasluhují odpovídající výzkum ze strany specialistů na difúzi.

(2) Jiná věc, která z těchto údajů plyne, je, že je velmi obtížné zakalit neuspořádaný stav, pokud D při T_c je vyšší než asi 10^{-13} m²/s. V této souvislosti musí vytanout na mysl, že rychlé kalení z vysokých teplot vede k zamrznutí nadbytečných vakancí, které pak zvýší hodnotu D při a blízko kritické teploty T_c při kalení. Tak se dále zvýší rychlost uspořádávání při kalení. Autor se v současnosti snaží najít neobvyklé způsoby kalení β -mosazi, které by byly dostatečně rychlé, aby se uchoval podstatný podíl neuspořádaného stavu. Tento úkol se stává těžším tím, že je mnohem obtížnější dosáhnout vysoké rychlosti ochlazení při 466 °C (kritická teplota pro β -mosaz) než při teplotách nad 1000 °C!

Fáze uspořádávající se velmi pomalu

Fáze, o níž se ví, že se uspořádává pomalu při teplotě kolem 250 °C je Au₃Cu (kritická teplota je asi o 140° nižší než pro Cu₃Au). Vytvoří se případně dobře definovaná nadmřížka.

Mnoho výzkumu bylo prováděno na jiných L1₂ fázích s očekávanou nízkou kritickou teplotou uspořádání, Cu₃Zn a Cu₃Al. Dřívější kalorimetrická měření svědčila o uspořádání na dlouhou vzdálenost s kritickou teplotou blízko 100 °C, ale novější studie pomocí difrakce X-paprsků a neutronů [20, 21] svědčí spíše o tom, že v těchto slitinách dochází k dokonalému uspořádání na krátkou vzdálenost, které je podobné uspořádání na dlouhou vzdálenost. Pro takové slitiny je obtížné rozlišit spolehlivě mezi uspořádáním na krátkou vzdálenost (které nemá žádnou kritickou teplotu) a uspořádáním na dlouhou vzdálenost. Nejzajímavější pomalu se uspořádávající fáze je NiFe; difúze v systému Ni–Fe je atypicky pomalá a L1₂ fáze Ni₃Fe ($T_c = 500$ °C) se uspořádává mnohem pomaleji, než by se očekávalo podle hodnoty kritické teploty. Snaha najít nadmřížku NiFe (předpokládá se tetragonální jako u AuCu) selhávala do roku 1962. Paulevé et al. [22] žíhali slitinu při různých teplotách v jaderném reaktoru. Tok neutronů vyvolává vznik bodových poruch a silně zvýší rychlost difúze (viz Russell [5]). Magnetická měření potvrdila přítomnost nadmřížky. Ozařování v reaktoru při různých teplotách ukazují, že kritická teplota je asi 320 °C. Později byla k potvrzení existence nadmřížky v materiálu žíhaném v reaktoru použita Mössbauerova spektroskopie [23]. Táž nadmřížka byla pozorována při difrakci RTG záření v kusech obrovského kovového meteoritu, který se rozbil při dopadu na Zemi [24]. Zjistilo se, že meteorický úlomek vážící tuny je monokrystal, který se chladil ve vesmíru rychlostí přibližně 1 K za milión

let. To představuje „otálení“ při experimentu, které si nemůže na zemi žijící fyzik dovolit. Zde opět při srovnání NiFe a Cu₃Au, máme dvě fáze (ovšem krystalograficky jsou rozdílné) s celkem podobnými kritickými teplotami, ale se zásadně rozdílnými rychlostmi uspořádávání. Bylo by zajímavé získat lepší pohled jak na velmi pomalou difúzi v systému Ni-Fe, tak i na velmi rychlou difúzi v systému Cu-Zn.

Proč je obtížné rozuspořádat nadmřížku?

Z hlediska současných záměrů metalurgie jsou nejdůležitější mechanické vlastnosti. Od padesátých let je známo, že částečně uspořádané fáze jsou pevnější než ty, které jsou zcela neuspořádané nebo zcela uspořádané. To proto, že při určitém stupni neuspořádání se superdislokace rozpadají na navzájem nesouvisející dislokace. Proto je zajímavé studovat mechanické vlastnosti při různém stupni uspořádání. Klíčový experiment byl vykonán před několika lety Jangem a Kochem [25], kteří mleli v kulovém mlýně prášek Ni₃Al, aby dosáhli různého stupně uspořádání na dlouhou vzdálenost a prováděli měření mikrotvrdomosti na řezech prachových částic. Velmi výrazné ostré maximum tvrdosti bylo nalezeno pro střední hodnotu Braggova parametru uspořádání, $S = 0,5$. Tato práce ukazuje, že čím větší je energie uspořádání, tím strmější je toto maximum pevnosti, resp. tvrdosti. K ověření této skutečnosti bude nutné sledovat i jiné silně uspořádané fáze po mletí nebo velmi rychlém kalení z pevného nebo kapalného stavu.

Existuje i intenzivní zájem metalurgů na měření kinetiky uspořádávání a na její korelaci s proměnnými, jako je energie uspořádávání a koeficient difúze (např. [15]). Sborník nedávné konference věnoval takové kinetice jeden svazek [26]. Zatímco užitečné informace je možné získat z měření malých změn stupně uspořádání při náhlé změně teploty uspořádané fáze (např. pro Ni₃Al, Kozubski a Cadeville [27]), náhled na kinetiku uspořádávání se snáze získá, pokud se začne ze zcela neuspořádaného materiálu. Další poznámky k tomuto tématu bude možno najít v přehledném autorově článku [28].

Z hlediska fyzikálních potřeb je důležitá dostupnost zcela nebo částečně neuspořádaných fází. Příkladem je měření mřížkových parametrů v závislosti na stupni uspořádání. Potíže jsou s L₁₂ fázemi jako Cu₃Au. V rovnováze se parametr uspořádání změní u kritické teploty nespojitě z 0,8 na nulu. Stav uspořádání s S v oboru 0–0,8 jsou tedy v rovnováze nedosažitelné. Gialanella et al. [4] obešli tuto nesnáz mletím prášku Ni₃Al na různé metastabilní hodnoty parametru uspořádání a mohli ukázat, že mřížkový parametr se mění lineárně s S přes celý obor S od 0 do 1.

Staré výsledky na CuZn, které vykazují řadu nevysvětlitelných anomálií v mechanickém chování kalených (ale pořád takřka zcela uspořádaných) materiálů, budou potřebovat pro jejich vysvětlení experiment se slitinou s nízkým stupněm uspořádání.

Poděkování. Jsem vděčný za užitečné podněty Dr. S. Gialanellovi, Dr. A. R. Yavarimu, Dr. A. L. Greerovi a Dr. R. Kozubskému, a Komisi evropských společností za poskytnutí výzkumného grantu v rámci programu „Human Capital and Mobility“.

L i t e r a t u r a

- [1] W. J. BOETTINGER AND M. J. AZIZ: *Acta metall.* **37** (1989), 3379.
- [2] A. R. YAVARI AND B. BOCHU: *Phil. Mag. A* **59** (1989), 697.
- [3] C. J. KOCH: in *Processing of Metals and Alloys*, ed. R. W. Cahn, Vol. 15 of *Materials Science and Technology*, ed. R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer (Weinheim, VCH, 1991), p. 193.
- [4] S. GIALANELLA, S. B. NEWCOMB AND R. W. CAHN: in *Ordering and Disordering in Alloys*, ed. A. R. Yavari (London, Elsevier Applied Science, 1992), 67.
- [5] K. C. RUSSELL: *Progr. Mat. Sci.* **28** (1985), 229.
- [6] N. S. STOLOFF AND R. G. DAVIES: *Prog. Mat. Sci.* **13** (1966), 1.
- [7] A. LAWLEY: in *Intermetallic Compounds*, ed. J. H. Westbrook, (New York, Wiley, 1967), p. 464.
- [8] C. S. SMITH: *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs.*, **152** (1943), 144.
- [9] H. GREEN AND N. BROWN: *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs.* **197** (1953), 1240.
- [10] N. BROWN: *Phil. Mag.* **4** (1959), 693; *Acta metall.* **7** (1959), 210.
- [11] G. W. ARDLEY AND A. H. COTTRELL: *Proc. R. Soc. (Lond.) A* **219** (1953), 328.
- [12] I. M. CLAREBROUGH: *Acta metall.* **5** (1957), 413.
- [13] J. S. CLARK AND N. BROWN: *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1961), 291.
- [14] J. ALS-NIELSEN: in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb (New York, Academic, 1976), 88.
- [15] R. W. CAHN: in *Phase Transitions in Condensed Systems—Experiments and Theory*, ed. G. Slade Cargill III et al. (Pittsburgh, Mater. Research Soc., Symp. Proc. Vol. 57, 1987), 385.
- [16] A. B. KUPER, D. LAZARUS, J. R. MANNING AND C. T. TOMIZUKA: *Phys. Rev.* **104** (1959), 1536.
- [17] S. MANTL, S. J. ROTHMAN, L. J. NOWICKI AND D. BRASKI: *Phil. Mag. A* **50** (1984), 591.
- [18] R. W. CAHN, P. A. SIEMERS, J. E. GEIGER AND P. BARDHAN: *Acta metall.* **35** (1987), 2737.
- [19] R. W. CAHN, J. L. WALTER AND D. W. MARSH: *Mat. Sci. & Eng.* **98** (1988), 33.
- [20] J. E. EPPERSON, P. FÜRNRÖHR AND C. ORTIZ: *Acta Cryst. A* **34** (1978), 667.
- [21] F. KLAIBER, B. SCHÖNFELD AND G. KOSTORZ: *Acta Cryst. A* **43** (1987), 525.
- [22] J. PAULEVÉ, D. DAUTREPPE, J. LAUGIER AND L. NÉEL: *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* **254** (1962), 965.
- [23] Y. GROS AND J. PAULEVÉ: *J. Physique* **31** (1970), 459.
- [24] J. F. PETERSON, A. AYDIN AND J. M. KNUDSEN: *Phys. Lett. A* **62** (1977), 192.
- [25] J. S. C. JANG AND C. C. KOCH: *J. Mater. Research* **5** (1990), 498.
- [26] H. CHEN AND V. K. VASUDEVAN (EDS.): *Kinetics of Ordering Transformations in Metals* (Warrendale, TMS, 1992).
- [27] R. KOZUBSKI AND M. C. CADEVILLE: *J. Phys. Met. F* **18** (1988), 2569.
- [28] R. W. CAHN: in *Physics of New Materials* (ed. F. E. Fujita) (Heidelberg, Springer Series in Materials Sciences, Vol. 27, 1994), 179.