

УДК 548.31;541.17

©1994

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ПЕРЕВРАЩЕНИИ ОЛОВА, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

А.А.Матвеев, А.А.Сидельников, В.В.Болдырев

Изучено влияние релаксации механических напряжений, возникающих при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в олове, на кинетику превращения. Показано, что изменение условий релаксации напряжений приводит к изменению скорости миграции межфазной границы. Изменение условий релаксации достигается уменьшением толщины образца. Кроме того, показано, что основным механизмом релаксации напряжений является дислокационно-диффузионная ползучесть.

Многие твердофазные процессы, такие как фазовые переходы 1-го рода, химические реакции и т.д., сопровождаются возникновением механических напряжений вследствие структурных и/или объемных несоответствий между конечной и исходной фазами. В работах [1,2] было показано влияние механических напряжений, возникающих в процессе превращения, на кинетику превращения и предложен способ регулирования скорости превращения через изменение механических свойств исходных веществ и/или конечных продуктов.

В данной работе использован подход, развитый в [1,2]. Показано, что изменение условий релаксации напряжений, возникающих при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в олове, оказывает значительное влияние на кинетику превращения.

В результате $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в олове происходит перестройка тетрагональной кристаллической решетки в алмазоподобную, кубическую. Ориентационные соответствия между β и α фазами отсутствуют, межфазная граница является большеугловой границей. Уникально большое изменение молярных объемов в ходе превращения ($\Delta v_m/v_m \sim 26\%$) вызывает возникновение значительных напряжений и соответственно релаксационные процессы в области межфазной границы. Релаксация напряжений, возникающих в ходе $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в олове, по-видимому, преимущественно осуществляется движением дислокаций в белом олове. Это подтверждают проведенные нами оптико-микроскопические наблюдения. В области перед мигрирующей межфазной границей в белом олове наблюдаются линии скольжения, причем скольжение происходит по нескольким системам скольжения. Пластическая деформация алмазоподобной решетки серого олова затруднена по сравнению с пластичным белым оловом, поэтому вклад релаксационных процессов, происходящих в сером олове, в общую релаксацию незначителен. Согласно [3], при $\Delta v_m/v_m > 0$ диффузионная

релаксация движением точечных дефектов от границы в объеме малоэффективна. Возможна диффузионная релаксация посредством диффузии по межфазной границе, но вследствие малого объема, в котором осуществляется этот диффузионный процесс, вклад ее в общую релаксацию, по-видимому, мал. Таким образом, основной вклад в релаксацию напряжений, возникающих в ходе $\beta \rightarrow \alpha$ Sn превращения, вносит пластическая деформация белого олова. Пластическая деформация осуществляется движением дислокаций.

Протекание релаксационных процессов приводит к тому, что часть энергии системы вынуждена затрачивать на проведение деформационных процессов в ходе превращения. Имеются два основных вклада в механическую работу (A_d), совершаемую внутренними силами по деформированию фаз: 1) упругая энергия искажений кристаллических решеток, запасаемая в системе; 2) энергия, затрачиваемая на пластическую деформацию, которая не запасается системой и в конечном счете диссипирует в тепло [4,5]. Общее выражение для значения A_d при превращении 1 моля вещества можно представить в виде [5]

$$A_d = \bar{\sigma} \varepsilon v_m, \quad \varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p, \quad (1)$$

где $\bar{\sigma}$ — среднее напряжение в области межфазной границы; ε , ε_e , ε_p — соответственно общая, упругая и пластическая деформации; v_m — мольный объем. Максимальная величина деформации белого олова в ходе $\beta \rightarrow \alpha$ Sn превращения может быть оценена как $\varepsilon \sim \Delta v_m / 3v_m$. Следовательно, $\varepsilon_e \ll \varepsilon_p$ и поэтому можно считать, что общая деформация при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении равна пластической деформации белого олова ($\varepsilon = \varepsilon_p$).

Движущая сила превращения или выигрыш энергии системы в результате превращения определяется как разность свободных энергий Гиббса α и β фаз ($\Delta F_{\alpha\beta}$). Как уже отмечалось, часть этой энергии затрачивается на проведение деформационных процессов, а оставшаяся часть диссипирует при движении межфазной границы. Согласно [6], выражение для скорости миграции межфазной границы имеет вид

$$V = m(\Delta F_{\alpha\beta} - A_d), \quad (2)$$

где m — подвижность межфазной границы. При $\beta \rightarrow \alpha$ Sn превращении в широком интервале переохлаждений $T_0 - T < 100$ К $\Delta F_{\alpha\beta}$ можно представить соотношением [7]

$$\Delta F_{\alpha\beta} = \Delta H(T_0 - T)/T_0,$$

где $\Delta H = 2226$ Дж/моль — молярная теплота превращения, $T_0 = 3^\circ\text{C}$ — температура равновесия α и β фаз [6].

Так как ε и v_m в (1) являются характеристиками превращения, то единственным способом влияния на величину A_d , а соответственно, согласно (2), и V является изменение величины средних напряжений в области межфазной границы. В данной работе показано, что уменьшение толщины образца приводит к увеличению $\bar{\sigma}$ в области пластической деформации перед межфазной границей.

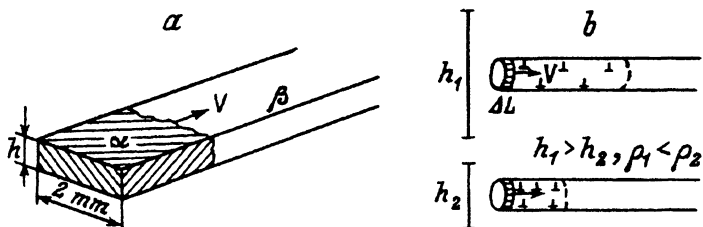


Рис. 1. а) Форма и геометрические размеры образцов и направление миграции межфазной границы. б) Изменение плотности дислокаций в зоне пластической деформации перед межфазной границей в образцах разной толщины.

В работе использовалось олово высокой чистоты (ОСЧ-19-4) (основные примеси: Al, Fe $< 3 \cdot 10^{-5}$, Zn, Sb $< 2 \cdot 10^{-5}$, As, Mg $< 1 \times 10^{-5}$ at. %). Образцы фиксированной толщины готовились двумя способами: 1) прокаткой с последующим отжигом в течение 1 h при 150 °С; 2) утонением в полирующем растворе образцов с начальной толщиной $\sim 500 \mu\text{m}$. Геометрия образца и направление движения межфазной границы представлены на рис. 1, а. Кинетические измерения проводились прямым наблюдением в поляризованном свете движения межфазной границы как на монокристаллических, так и поликристаллических образцах.

На рис. 2 представлены экспериментальные температурные зависимости скорости миграции межфазной границы при различных значениях толщины образцов (от $5 \cdot 10^{-3}$ до 3 mm). С уменьшением толщины скорость миграции уменьшается во всем исследованном температурном интервале. При $h \geq 500 \mu\text{m}$ не наблюдается изменения в значениях скорости миграции.

Таким образом, измерения показали, что скорость миграции межфазной границы является однозначной функцией температуры и толщины образца и не зависит от размера зерна и способа приготовления образца.

Протяженность зоны действия упругих напряжений в области перед мигрирующей межфазной границей при использованной в рабо-

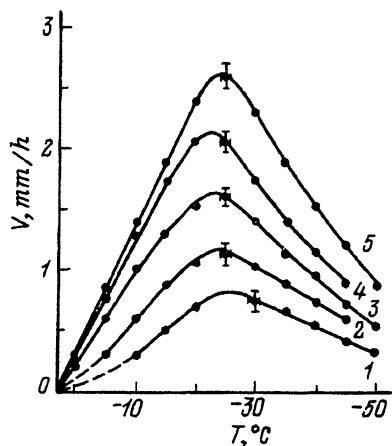


Рис. 2. Экспериментальные температурные зависимости скорости миграции межфазной границы при различных значениях толщины образцов.

$h, \mu\text{m}$: 1 — $5 \div 7$, 2 — $10 \div 12$, 3 — 50, 4 — $100 \div 120$, 5 — > 500 .

те геометрии проведения кинетических измерений (рис. 1,а) соизмерима с толщиной образца [8]. Уменьшение толщины образца приводит к уменьшению протяженности зоны действия напряжений и соответственно зоны пластической деформации. Это подтверждают оптические наблюдения зоны пластической деформации перед межфазной границей в белом олове. Протяженность зоны, в которой наблюдаются линии скольжения, закономерно уменьшается с уменьшением толщины. Уменьшение протяженности зоны пластической деформации должно приводить к увеличению плотности дислокаций ρ перед межфазной границей.

Рассмотрим цилиндры одинакового диаметра, расположенные внутри образцов различной толщины h_1 и h_2 ($h_1 > h_2$) (рис. 1,б). Направление главной оси цилиндра совпадает с направлением движения межфазной границы. Границы зон действия напряжений отмечены пунктирной линией. Протяженность зон действия напряжений соизмерима с толщиной образца. При прохождении границей расстояния ΔL для компенсации изменения объема при условии сохранения сплошности образца в зоне контакта фаз должно образоваться N дислокаций, которые разместятся в зоне действия напряжений. Очевидно, что при $h_2 < h_1$ $\rho_2 > \rho_1$. Таким образом, с уменьшением толщины образца возрастает плотность дислокаций перед межфазной границей. Повышение плотности дислокаций приводит к затруднению скольжения дислокаций вследствие их пересечения и упругого взаимодействия с дислокациями леса, а также увеличивает критическое напряжение для образования новой дислокации. Известно, что внутреннее напряжение, обусловленное различными взаимодействиями дислокаций (упругое взаимодействие с дислокациями дальнего действия упругое взаимодействие с дислокационной сеткой, образование ступенек при пересечении с дислокациями леса и т.д.), определяется универсальным выражением [9]

$$\bar{\sigma} = \alpha \mu b (\bar{\rho})^{1/2}, \quad (3)$$

где α — постоянная междислокационного взаимодействия, μ — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, $\bar{\rho}$ — средняя плотность дислокаций. Следовательно, увеличение плотности дислокаций приводит к увеличению внутреннего напряжения $\bar{\sigma}$ или напряжения противодействия дальнейшему деформированию. Таким образом, увеличение $\bar{\sigma}$ в области перед межфазной границей приводит к увеличению A_d и, согласно (2), уменьшению скорости миграции межфазной границы.

Наблюдаемую независимость скорости миграции межфазной границы от размера зерна также можно легко объяснить. Использованное в работе особо чистое олово легко рекристаллизуется при комнатной температуре. Оптические наблюдения показали, что при $h < 500 \mu\text{m}$ средний размер зерна соизмерим или больше толщины образца. Даже на самых тонких образцах ($5-7 \mu\text{m}$) средний размер зерна $\langle d \rangle \geq 20 \mu\text{m}$. Поэтому, согласно предложенной модели, протяженность зоны пластической деформации соизмерима или меньше среднего размера зерна и влияние границ зерен на ход пластической деформации незначителен.

Как уже отмечалось, экспериментальные данные показывают, что скорость миграции межфазной границы однозначно определяется значениями T и h (рис. 2). Следовательно, при заданных значениях T и h

перед мигрирующей межфазной границей устанавливается стационарное состояние, характеризующееся постоянными значениями $V(T, h)$, $\bar{\sigma}(T, h)$ и $\bar{\rho}(T, h)$. Дислокационная структура перед межфазной границей постоянно воспроизводится. Процессы генерации дислокаций компенсируются процессами возврата, заключающимися в переползании и аннигиляции краевых дислокаций. Таким образом, процессы, происходящие в зоне пластической деформации перед межфазной границей, подобны процессам, происходящим при установившейся ползучести. Выражение для скорости увеличения плотности дислокаций ($\dot{\rho}^+$) при прохождении границей расстояния ΔL со скоростью V имеет вид

$$\dot{\rho}^+ = (\varepsilon \Delta v / b \bar{a})(1/v)(1/t) = \varepsilon V / (b \bar{a} h), \quad (4)$$

где ε — необходимая деформация ($\varepsilon \sim \Delta v_m / 3v_m$); b — вектор Бюргера; \bar{a} — среднее расстояние, которое дислокация проходит до остановки; $\Delta v = S \Delta L$ — превратившийся объем (S — сечение образца); $\varepsilon \Delta v / (b \bar{a})$ — число дислокаций, необходимое для проведения деформации ε объема Δv ; $v = Sh$ — объем, в котором происходит пластическая деформация; $t = \Delta L / V$ — время.

Мы считаем, что уменьшение плотности дислокаций в зоне пластической деформации происходит за счет процесса возврата, заключающегося в переползании и аннигиляции краевых дислокаций. Согласно [10],

$$\dot{\rho}^- = M_d \mu b^2 (\bar{\rho})^2, \quad (5)$$

где M_d — подвижность дислокаций; μ — модуль сдвига; b — вектор Бюргера; $\bar{\rho}$ — средняя плотность дислокаций.

Тогда из условия $\dot{\rho}^+ = \dot{\rho}^-$ и в предположении, что длина свободного пробега дислокации \bar{a} не превышает расстояния между дислокациями, т.е. $\bar{a} = (\bar{\rho})^{-1/2}$, выражение для средней плотности дислокаций в зоне пластической деформации перед межфазной границей имеет вид

$$\bar{\rho} = ((\varepsilon V) / (\mu b^3 M_d h))^{2/3}. \quad (6)$$

Подвижность дислокаций определяется выражением [9]

$$M_d = 2bc_j D / (kT), \quad (7)$$

где c_j — концентрация дислокационных ступенек, D — коэффициент диффузии, b — вектор Бюргера. В предположении, что в исследованном температурном интервале $c_j = \text{const}$, используя (7), (6), (3) и (1), мы получили выражение для энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию при превращении 1 mol олова

$$A_d = K(VkT / (hD))^{1/3}, \quad (8)$$

где $K = \alpha v_m \mu^{2/3} \varepsilon^{4/3} / (2c_j b)^{1/3}$ — константа, слабо зависящая от T в исследованном температурном интервале.

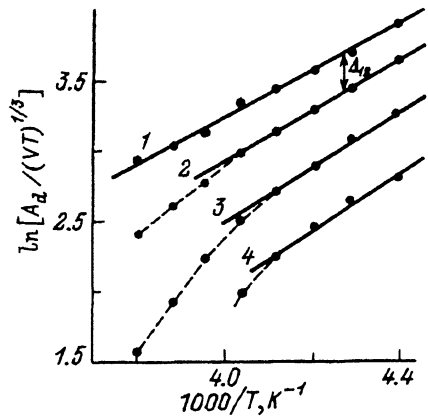


Рис. 3. Зависимость значений $\ln(A_d/(VT)^{1/3})$ от температуры для образцов различной толщины.

$h, \mu\text{m}$: 1 — 5÷7, 2 — 10÷12, 3 — 50, 4 — 100÷120.

Протяженность зоны пластической деформации в образцах с $h \geq 500 \mu\text{m}$ относительно велика. Простая оценка показывает, что время, за которое межфазная граница проходит зону пластической деформации, или характеристическое время, в течение которого происходит процесс возврата, в образцах с $h = 500 \mu\text{m}$ равно $t \sim h/V = 10^3 \text{ s}$ при максимальной скорости миграции. Уменьшение толщины образца приводит к уменьшению t . Так, при $h = 5 \mu\text{m}$ $t \sim 10 \text{ s}$. Поэтому процесс возврата в образцах с $h \geq 500 \mu\text{m}$ происходит наиболее полно и $\bar{\rho}$ не достигает величины, способной оказывать заметное влияние на скорость миграции межфазной границы в исследованном температурном интервале. Таким образом, при $h \geq 500 \mu\text{m}$ влияние деформационных процессов слабо выражено, $A_d \ll \Delta F_{\alpha\beta}$ и, согласно (2), при $h \geq 500 \mu\text{m}$ выражение для скорости миграции межфазной границы имеет вид $V = t\Delta F_{\alpha\beta} = V_0$. Кроме того, из (2) можно получить выражение для расчета A_d при определенных T и h :

$$A_d = ((V_0 - V)/V_0)\Delta F_{\alpha\beta},$$

где V_0 — значение скорости миграции межфазной границы для $h \geq 500 \mu\text{m}$, V — скорость миграции межфазной границы для определенного h .

Экспериментальные зависимости $\ln(A_d/(VT)^{1/3}) - 1/T$ для образцов различной толщины представлены на рис. 3. При низкой температуре ($T \leq -25^\circ\text{C}$) экспериментальные зависимости представляют параллельные прямые. С повышением температуры происходит отклонение от прямой, причем с уменьшением толщины длина прямого участка увеличивается. При $h = 5 \div 7 \mu\text{m}$ экспериментальная зависимость представляет прямую во всем исследованном температурном интервале ($-40^\circ\text{C} \leq T \leq -5^\circ\text{C}$). Значение энергии активации диффузионного процесса, обеспечивающего переползание дислокаций, найденное из наклона прямых, равно $46 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ и близко к значению энергии активации диффузии вдоль ядер дислокаций [11].

Диффузионные процессы, обеспечивающие переползание дислокаций, могут происходить как в объеме, так и вдоль ядер дислокаций. Таким образом, коэффициент диффузии в (7) равен

$$D = f_v D_v + f_d D_d,$$

где D_v, D_d — объемный и вдоль ядер дислокаций коэффициенты диффузии; f_v, f_d — доля атомных мест, связанных с каждым диффузионным процессом. Согласно [12],

$$f_v \sim 1, \quad f_d \sim b^2 \bar{\rho}.$$

Следовательно, с повышением плотности дислокаций вклад диффузии вдоль ядер дислокаций увеличивается. Поскольку энергия активации диффузии вдоль ядер дислокаций значительно ниже энергии активации объемной диффузии ($Q_d/Q_v \sim 0.4$), то понижение температуры также приводит к повышению эффективности диффузии вдоль ядер дислокаций. Таким образом, с уменьшением толщины образца и соответственно повышением $\bar{\rho}$ граница температурного интервала, в котором диффузия вдоль ядер дислокаций обеспечивает переползание дислокаций, смещается в высокотемпературную область. Поэтому протяженность линейного участка на рис. 3 с уменьшением толщины образца увеличивается. Из (8) следует, что расстояние между прямыми, соответствующими разным толщинам (при $T \leq -25^\circ\text{C}$), на рис. 3 равно $\Delta_{ij} = (1/3) \ln(h_i/h_j)$.

Значения h_i/h_1 , полученные с помощью приведенного выше выражения (1), и отношения реальных значений (2) следующие.

h_i/h_1	h_2/h_1	h_3/h_1	h_4/h_1
(1)	2.2	7	26
(2)	2	7 – 10	20 – 24

Наблюдается удовлетворительное согласие полученных и реальных отношений толщин.

Таким образом, полученные экспериментальные данные достаточно хорошо описываются в рамках предложенной модели. Релаксация механических напряжений, возникающих при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в олове вследствие объемных несоответствий α и β фаз, осуществляется генерацией и движением дислокаций перед межфазной границей в белом олове. Плотность дислокаций при фиксированной температуре и толщине образца есть величина постоянная. Процессы генерации дислокаций компенсируются процессами возврата, заключающимися в переползании и аннигиляции дислокаций. Диффузионным процессом, обеспечивающим переползание дислокаций, является диффузия вдоль ядер дислокаций с энергией активации $46 \pm 5 \text{ kJ/mol}$. Уменьшение толщины образца приводит к увеличению плотности дислокаций и соответственно напряжения перед мигрирующей границей и, как следствие, к уменьшению скорости миграции межфазной границы.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] Сидельников А.А., Чупахин А.П., Болдырев В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Т. 17. В. 6. С. 31-66.
- [2] Sidelnikov A.A., Chupakhin A.P., Boldyrev V.V. // React. of Solids. 1987. N 3. P. 1-19.
- [3] Штремель М.А., Лизунов В.И. // ФММ. 1967. Т. 23. № 3. С. 521-527.
- [4] Ройтбурд А.Л., Темкин Д.Е. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 775-784.
- [5] Качанов Л.М. Основы теории пластичности. М.: Наука, 1969. 420 с.
- [6] Матвиенко А.А., Сидельников А.А., Болдырев В.В. // ДАН РФ. 1993. Т. 328. № 2. С. 196-198.
- [7] Брик В.Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1985. 232 с.
- [8] Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988. 712 с.
- [9] Фридель Ж. Дислокации: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 643 с.
- [10] Судзуки Т., Есианага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность: Пер. с япон. М.: Мир, 1989. 296 с.
- [11] Poirer J.P. // Acta Metall. 1978. V. 26. P. 629-637.
- [12] Robinson S.L., Sherby O.V. // Acta Metall. 1969. V. 17. P. 109-125.

Институт химии твердого тела СО РАН
Новосибирск

Поступило в Редакцию
21 декабря 1993 г.