

ПРИРОДА ПРОЧНОСТИ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РОСТА
СМЕШАННЫХ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. В. Серебряков

(Новосибирск)

Предлагается механизм роста и объяснение природы высокой прочности смешанных нитевидных кристаллов, получаемых при восстановлении смеси солей CuCl и FeCl_2 . Показано, что в процессе роста таких кристаллов происходит неравновесный захват железа и образование слоя пересыщенного твердого раствора железа в меди, от степени распада которого зависит при определенных условиях прочность кристаллов. Высокие значения прочности и большая скорость упрочнения объясняются превращением $\gamma\text{-Fe}$ в $\alpha\text{-Fe}$ при пластической деформации. Предлагаемый механизм роста находится в хорошем согласии с полученными в работе экспериментальными результатами.

Исследованию смешанных нитевидных кристаллов посвящен ряд работ [1-6]. Большой интерес представляют результаты изучения их механических свойств. Так, предел прочности на разрыв кристаллов Cu-Fe превышает в некоторых случаях 200 кг/мм^2 . В настоящей работе делается попытка объяснения природы высокой прочности и некоторых особенностей роста таких кристаллов.

Предлагаемый здесь механизм роста основывается на следующих предположениях.

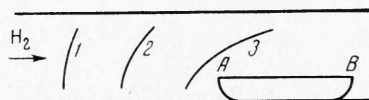
1. В каждый момент времени реакционная зона состоит из трех областей (фиг. 1): области 1, где идет восстановление FeCl_2 , области 2, где идет восстановление обеих солей, и области 3, где восстанавливается только Cu_3Cl_3 (основная компонента паровой фазы над расплавленной CuCl при применяемых для получения смешанных нитевидных кристаллов температурах). Считается, что это обусловлено двумя причинами. Во-первых, существенной разницей в константах равновесия реакций восстановления солей

$$K_1 = \frac{|p\text{HCl}|^3}{|p\text{Cu}_3\text{Cl}_3||p\text{H}_2|^{3/2}} = 8 \cdot 10^2$$

для $\text{Cu}_3\text{Cl}_3(g) + 3/2 \text{H}_2(g) = 3\text{HCl}(g) + 3\text{Cu}(s)$

$$K_2 = \frac{|p\text{HCl}|^2}{|p\text{FeCl}_2||p\text{H}_2|} = 3.3$$

для $\text{FeCl}_2(g) + \text{H}_2(g) = 2\text{HCl}(g) + \text{Fe}(s)$



Фиг. 1

Во-вторых, тем, что поток газа по мере удаления от фронта реакционной зоны в глубь ее обедняется H_2 и обогащается HCl .

В приведенных формулах (g) означает газообразное, (s) — твердое состояние, p — парциальное давление. Газы считаются идеальными. Необходимые для расчета констант данные взяты из [7-9]. Константы подсчитаны для температуры 1000°K . Данные для Cu_3Cl_3 в [7] приведены для температуры 1300°K . При пересчете этих данных для температуры 1000°K теплота реакции $3\text{Cu}(s) + 3/2 \text{Cl}_2(g) = \text{Cu}_3\text{Cl}_3(g)$ в температурном интервале $1000-1300^\circ \text{K}$ считалась не зависящей от температуры.

2. Со временем жидкая фаза в лодочке обедняется CuCl и обогащается FeCl_2 . Это возможно, так как часть железа, получаемого при восстановлении FeCl_2 , может вновь окисляться, восстанавливая при этом Cu_3Cl_3 . Упругости паров FeCl_2 и Cu_3Cl_3 примерно одинаковы при 1000°K ($2.4 \cdot 10^{-2}$ и $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ соответственно [7]). Если считать, что соли неограниченно растворимы одна в другой в жидком состоянии, парциальные давления компонент паров над смесью солей подчиняются закону Рауля, коэффициенты диффузии и коэффициенты конденсации не сильно отличаются для FeCl_2 и Cu_3Cl_3 , то увеличению скорости испарения CuCl из смеси может способствовать и то, что поверхность, на которой $p\text{FeCl}_2 = 0$, отстоит дальше от поверхности расплавленных солей, чем поверхность, на которой $p\text{Cu}_3\text{Cl}_3 = 0$ (см. [10]).

3. Уменьшение содержания CuCl в смеси солей приводит к перемещению границ между областями в направлении сближения их с поверхностью расплавленных солей.

Из предположений 1-3 следует, что если условия получения нитевидных кристаллов таковы, что в начальный момент лодочка находится в области 3 реакционной зоны, то на ее стенках растут нитевидные кристаллы меди, как и в случае получения чистых усов меди методом восстановления ее галоидной соли [11]. Когда растущий кристалл, в результате перемещения границ между областями, попадает в область 2, происходит конденсация атомов не только меди, но и железа. Образуется слой твердого раствора железа в меди с переменной вдоль радиуса концентрацией, так как $p\text{Fe}(g) / p\text{Cu}(g)$ в данном месте увеличивается по мере перемещения границ. Дальнейшее увеличение $p\text{Fe}(g) / p\text{Cu}(g)$ может приводить к образованию смеси кристалликов железа в монокристалле меди. При переходе кристалла в область 1 начинается рост внешнего слоя, состоящего из железа. Уменьшение начального отношения $(\text{FeCl}_2) : (\text{CuCl})$ должно при-

водить к уменьшению числа внешних слоев. Могут отсутствовать и внутренние слои, если рост кристалла начался в областях 2 или 1.

Разница параметров решеток Cu и γ -Fe такова, что сплав Cu-Fe относится, вероятно, к типу сплавов, дающих при старении сателлиты на рентгенограммах (см., например, обзор [12]). Из данных работы [13] следует, что максимальное значение твердости сплава Cu — 2.5 вес. % Fe при старении достигается на начальной стадии распада твердого раствора, задолго до появления на рентгенограммах линий γ -Fe, т. е., по-видимому, на стадии образования либо модулированной структуры, либо зон, имеющих почти сферическую форму. К моменту появления линий γ -Fe на рентгенограммах твердость сплава снижается до уровня твердости закаленного сплава. Таким образом, наличие механической смеси железа в меди, даже мелкодисперсной, не объясняет наблюдаемой в некоторых случаях высокой прочности смешанных нитевидных кристаллов.

Наблюдаемые значения прочности можно объяснить, предположив, что в процессе роста кристалла в области 2 происходит неравновесный захват железа медью и образование пересыщенного твердого раствора.

В ряде работ (в частности, в [13]) было показано, что превращение γ -Fe в α -Fe в сплавах Cu-Fe, богатых Cu, происходит довольно легко при пластической деформации. Этим превращением и связанным с ним появлением внутренних напряжений из-за объемных изменений и объясняется, вероятно, большая скорость упрочнения при деформации смешанных нитевидных кристаллов Cu-Fe и их высокая прочность (разумеется, при оптимальном размере выделений, образующихся при распаде пересыщенного твердого раствора).

Наравновесный захват возможен [14] при достаточном давлении паров железа в газовой фазе, окружающей растущий кристалл, если радиальная скорость его роста v не меньше D/h (где D — коэффициент диффузии железа в меди, h — толщина откладываемого слоя при слоисто-спиральном росте кристалла). По данным [15]

$$D = 1.4 \exp(-51800/RT) \text{ см}^2/\text{сек}$$

(R — универсальная газовая постоянная в $\text{кал} / \text{моль} \cdot \text{град}$). Определенное при $h = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ см}$ и $T = 1100^\circ \text{ К}$ значение $v = D/h = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ см} / \text{сек}$.

Экспериментально определенное значение скорости¹ радиального роста медных усов составляло $(1-5) \cdot 10^{-4} \text{ см} / \text{сек}$ при 650° С , соотношение же парциальных давлений паров меди и железа в газовой фазе, окружающей растущий кристалл, изменяется в широких пределах по мере перемещения границ между областями. Таким образом, предположение о возможности неравновесного захвата железа медью вполне обосновано.

Прочность смешанных нитевидных кристаллов, таким образом, должна зависеть от относительной толщины слоя с пересыщенным твердым раствором, концентрации железа в нем и времени его пребывания при температуре восстановления. Максимальной прочностью будут обладать усы, рост которых начался и происходил в условиях, благоприятных для неравновесного захвата железа медью. Наибольший диаметр кристаллов с максимальной прочностью ограничен тем, что время их роста должно быть не больше времени, необходимого для получения выгодной структуры при старении. Это, по-видимому, является одним из самых существенных препятствий на пути получения методом восстановления смеси галоидных солей массивных образцов со значениями прочности, близкими к максимальным значениям, получаемым на смешанных нитевидных кристаллах.

Наблюдаемая зависимость прочности таких кристаллов от диаметра [5, 6] должна ослабляться с увеличением времени их выдержки при температуре получения. При очень больших выдержках (по сравнению со временем, необходимым для получения максимальной твердости пересыщенного твердого раствора) прочность их будет определяться температурой получения, составом и условиями охлаждения. От последних зависит степень старения насыщенного при температуре получения твердого раствора.

Для проверки предлагаемого объяснения и получения новых данных проведен ряд экспериментов.

Исследованные нитевидные кристаллы были получены при следующих условиях. Температура восстановления 800° С , весовое соотношение $(\text{CuCl}) : (\text{FeCl}_2) = 1 : 0.8$ (4 и 3.2 г), расход водорода $10 \text{ л} / \text{час}$. Для охлаждения лодочка из горячей зоны кварцевой трубы (диаметр 45 мм, длина 1000 мм) передвигалась в холодную. Условия охлаждения одинаковы для всех исследованных образцов. В остальном методика получения не отличалась от описанной в [6].

Проводился рентгеновский анализ кристаллов на разных стадиях их роста через 5, 10, 13, 16 мин после начала процесса восстановления; время полного восстановления применяемой навески солей составляло 15—16 мин; рентгенограммы вращения снима-

¹ К о п ь е в И. М. Исследование условий получения, кинетики роста и прочностных свойств нитевидных кристаллов. Автореф. канд. дисс. Инст. металлургии им. А. А. Байкова, М., 1963.

лись в камерах диаметром 57,3 мм. Применялось излучение Со-анода, что обеспечивало достаточно хорошую точность определения параметра решетки (дублет (400) меди в этом излучении получается под углами, большими 80°).

На рентгенограммах кристаллов, взятых из лодочек, выдержанных в реакционной зоне 5 мин, имеются только четкие пятна меди, параметр решетки которой равен 3.6090 ± 0.0005 кХ.

Часть кристаллов из лодочек, выдержанных 10—16 мин в реакционной зоне, дает на рентгенограммах тоже только пятна меди, однако те из них, которые расположены под большими углами, размыты и смещены в сторону меньших углов. Максимальное значение параметра решетки, определенное по положению центра тяжести фотометрической кривой пятна (400) $K\alpha_1$ на этих рентгенограммах, составляет 3.614 ± 0.001 кХ. Размытие пятен, вероятно, связано с неоднородностью твердого раствора вдоль радиуса кристалла. Если это так, то наибольшей концентрации получаемого в данных условиях твердого раствора соответствует значение параметра решетки, большее 3.614 кХ. После выдержки таких кристаллов при 800° С в течение 10 час пятна становятся четкими, причем значение параметра решетки меди в этом случае не превышает 3.6098 ± 0.0005 кХ.

На рентгенограммах кристаллов, взятых у края А лодочек, выдержанных 16 мин в реакционной зоне, имеются, кроме пятен меди, пятна α -Fe. Некоторые из этих кристаллов покрыты слоем железа. Параметр решетки меди после 10-часового отжига этих образцов равен 3.6098 ± 0.0005 кХ. Это значение, вероятно, соответствует насыщенному раствору железа в меди при температуре получения (около 1 ат. % [16]).

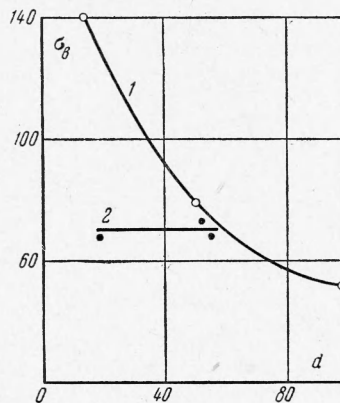
Сравнение полученных данных между собой и с результатами определения зависимости параметра решетки от концентрации твердого раствора железа в меди [16] показывает, что значение 3.614 кХ соответствует содержанию железа в твердом растворе, заметно превышающему равновесное при температуре получения.

Исследовались также кристаллы, выросшие на медной пластинке, помещенной за пределами лодочки. Наиболее удаленные от края А в направлении, противоположном направлению потока газа, кристаллы, выросшие на такой пластинке при 16-минутной выдержке лодочки в реакционной зоне, дают на рентгенограммах только пятна α -Fe.

Результаты рентгеновского анализа, таким образом, подтверждают правильность сделанных предположений о механизме роста смешанных нитевидных кристаллов и о возможности образования слоя пересыщенного твердого раствора в результате неравновесного захвата железа растущим кристаллом. Эти результаты показывают также, что при использованных в работе условиях получения кристаллов лодочка в начальный момент полностью находится в области 3 реакционной зоны. В момент окончания процесса восстановления край А лодочки находится в области 1.

В хорошем соответствии с предлагаемым объяснением природы прочности смешанных нитевидных кристаллов находятся результаты механических испытаний, показанные на фиг. 2. Здесь σ_b — предел прочности на разрыв в кг/мм², d — диаметр кристаллов в мм. Кривая 1 получена на кристаллах, взятых из лодочек, время пребывания которых в реакционной зоне было 16—18 мин; кривая 2 — на кристаллах из лодочек, выдержанных в течение 10 час при температуре получения. Обе кривые проведены по трем точкам, представляющим наиболее высокие результаты из полученных при испытании 40 образцов для каждой обработки.

Использование приведенных в [1-3] результатов для проверки сделанных предположений сильно затрудняется тем, что ни в одной из этих работ не указывается время выдержки кристаллов при температуре восстановления, приводится довольно широкий диапазон применяемых температур. В работе [6] значительная часть результатов получена на кристаллах, которые были выдержаны при температуре получения в течение двух часов, однако некоторые результаты (в частности, механических испытаний) получены при существенно более коротких выдержках, при обсуждении же результатов этот факт не был учтен. Наблюдаемый в [3] рост кристаллов сегментами связан, по-видимому, либо с нестабильностью температуры или потока водорода при получении кристаллов, либо, как это предполагается в [5], с неоднократным повторением процесса восстановления. С учетом этого полученные в [1-6] результаты не противоречат предлагаемому здесь механизму роста и объяснению природы прочности смешанных нитевидных кристаллов.



Фиг. 2

ЛИТЕРАТУРА

1. K ê T. S. Новые возможные пути повышения прочности металлов. Кехие tongbao, Scientia, 1960, No. 18.
2. K ê T. S. and W a n Y. K. Growth and strength of metal whiskers containing impurities. Scientia sinica, 1961, vol. 10, No. 3.
3. K ê T. S., C h u a n g Y. H. and W a n Y. K. Metallographic observations and hardness measurements on mixed metal whiskers. Scientia sinica, 1961, vol. 10, No. 3.
4. C h o u N. P., K ê T. S. Strength and deformation peculiarities of binary metal whiskers. Acta phys. sinica, 1963, vol. 19, No. 12.
5. О д и н г И. А., К о п ь е в И. М. Структура и прочностные свойства усов смеси меди и железа. Исследования по высокопрочным сплавам и нитевидным кристаллам. Изд-во АН СССР, 1963.
6. К о с т ь о в В. Г., З и л и н г К. К. и С е р е б р я к о в А. В. Прочностные свойства металлических нитевидных кристаллов с примесями, Физика твердого тела, 1963, т. 5, No. 11.
7. B r e w e r L e o. The fusion and vaporisation data of the halides. The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials. McGraw-Hill book company, New York — Toronto — London, 1950.
8. B r e w e r L e o, B r o m l e y L. A., G i l l e s P. W. and L o f g r e n N. L. The thermodynamic properties of the halides, *ibid*.
9. Г л у ш к о В. П. (ред.) Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, 2.
10. К н а к к е О. и С т р а н с к и й И. Н. Механизм испарения. Успехи физ. металлов. Металлургия, 1960, т. 3.
11. B r e n n e r S. S. The growth of whiskers by the reduction of metal salts. Acta metallurgica, 1956, vol. 4, p. 62.
12. K e l l y A. and N i c h o l s o n R. B. Precipitation hardening. Progress in material science, Pergamon press, New York, 1963, vol. 10.
13. N e w k i r k J. B. Mechanism of precipitation in a Cu-2,5 pct Fe alloy. J. of metals, 1957, vol. 9, No. 10, sect. 2.
14. Ч е р н о в А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов. Успехи физ. наук, 1961, т. 73, № 2.
15. M a s k l i e t C. A. Diffusion of iron, cobalt and nickel in single crystals of pure copper. Phys. Rev., 1958, vol. 109, No. 6.
16. В о л А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1962, т. 2.

О ХАРАКТЕРЕ ЗАТУХАНИЯ УПРУГИХ ВОЛН В ГОРНЫХ ПОРОДАХ В ОБЛАСТИ КОЛЕБАНИЙ МАЛОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

В. С. Ямщиков

(Москва)

Теоретическими исследованиями установлено [1, 2], что в случаях, когда деформации, происходящие в твердом теле при воздействии упругих волн, малы, то зависимость между компонентами тензора напряжений и компонентами тензора деформации можно считать линейной, т. е. в области колебаний малых амплитуд можно в разложении упругой энергии по степеням тензора деформации ограничиться членами второго порядка. Особенностью этого приближения является отсутствие взаимодействия между продольными и поперечными волнами. Если же деформации имеют большее значение, то связь между компонентами тензора деформации и тензора напряжений становится нелинейной, и в разложении упругой энергии нужно учитывать кубические члены. В этом случае упругие волны относят к волнам конечной амплитуды. Следствием из нелинейной связи между компонентами тензоров напряжения и деформации является необходимость учета взаимодействия между продольными и поперечными волнами. При рассмотрении этих волн в твердых телах нелинейные эффекты обнаружены экспериментально [3].

Так как в практике применения ультразвука как средства исследования материалов могут быть использованы как волны малых, так и некоторая часть волн конечных амплитуд, т. е. упругие колебания малой интенсивности, то в связи с этим большой интерес представляет выявление границы между областью существования волн малых и конечных амплитуд. За показатель разграничения этих волн при распространении их в горных породах было взято изменение в характере затухания упругих волн в зависимости от интенсивности.