

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

А. КЕЛЛИ
Р. НИКЛСОН

Дисперсионное твердение

ИЗДАТЕЛЬСТВО МЕТАЛЛУРГИИ 1965



PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE VOLUME 10
(INCORPORATING PROGRESS IN METAL PHYSICS)

EDITOR: **BRUCE CHALMERS**

Precipitation Hardening

by

A. KELLY and R. B. NICHOLSON

Department of Metallurgy,
University of Cambridge

A Pergamon Press Book

THE MACMILLAN COMPANY
NEW YORK

1963

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ
т. 10

А. КЕЛЛИ и Р. НИКЛСОН

Дисперсионное твердение

Перевод с английского
З. Г. ФРИДМАНА и Ю. П. ЛИБЕРОВА
Под редакцией
Л. К. ГОРДИЕНКО и Е. Н. ВЛАСОВОЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО • МЕТАЛЛУРГИЯ • 1966

Аннотация

В книге приводится обширный систематизированный обзор результатов экспериментальных и теоретических исследований явления дисперсионного твердения сплавов. Закономерности дисперсионного твердения рассматриваются в тесной связи с дислокациями и вакансиями и их поведением в процессе пластической деформации и термической обработки. Природа процессов дисперсионного твердения анализируется на основании данных измерений физических и механических свойств, электронномикроскопического анализа поверхности массивных образцов и тонких пленок на просвет, обычного металлографического и рентгеноструктурного анализа. В связи с исследованием дисперсионного твердения рассматривается теория предела текучести, деформационного упрочнения и взаимодействия дислокаций с выделениями дисперсной фазы.

Книга предназначена для широкого круга исследователей металлофизиков и металлургов. Может быть полезна студентам высших специальных учебных заведений.

От издателя

За 12 лет, прошедших со дня выхода в свет первого тома сборника «Успехи физики металлов», количество работ в этой области, как, впрочем, и в большинстве других, возросло с большой скоростью; стало очевидным, что физика металлов не охватывает всю науку о веществе, хотя и является важнейшей ее частью, представляющей значительный практический и теоретический интерес.

Стало чрезвычайно трудно, а может быть уже и невозможно, следить за всеми последними достижениями науки путем изучения всех оригинальных работ; одним из способов решения этой проблемы является своевременный выпуск соответствующих критических обзорных статей. По этой причине редактор и издатель серии «Успехи физики металлов» решили расширить тематику с целью охватить всю область науки о веществе для обеспечения максимальной доступности; каждая статья будет публиковаться отдельно. Таким образом, подписчикам не придется больше заказывать весь том для получения лишь некоторых статей. Этот порядок издания позволит публиковать каждую статью в течение пяти месяцев со дня получения ее редакцией.

От редактора русского перевода

Большинство конструкционных материалов представляет собой сплавы, содержащие твердую фазу, которая в виде частиц той или иной степени дисперсности беспорядочно распределена в пластичной фазе (матрице). Примерами таких сплавов являются дуралюмин, в котором твердые частицы CuAl_2 распределены в твердом растворе меди в алюминии, малоуглеродистые стали, содержащие частицы карбида железа Fe_3C в α -железе, и др.

Существенное влияние дисперсных частиц на прочность и пластичность многофазных сплавов было обнаружено одновременно с разработкой металлографических методов выявления так называемых вторичных фаз с помощью светового микроскопа. Прежде всего по мере выделения таких частиц было отмечено заметное повышение прочности (твердости) сплавов; она была тем выше, чем больше образовывалось частиц и чем дисперснее (мельче) они были. Этим объясняется возникновение термина «дисперсионное твердение», прочно укоренившегося в металловедении.

Однако физический смысл дисперсионного твердения с момента возникновения данного понятия существенно изменился, стал более широким. В настоящее время под этим понимают прежде всего сам процесс распада пересыщенного твердого раствора при старении, во время которого происходит зарождение и развитие выделений (преципитатов) в виде скоплений атомов, двумерных зон или частиц второй фазы. Упрочнение (или «твердение») сплавов определяется характером распада, типом и геометрией образовавшихся выделений, причем в некоторых случаях повышение прочности может и не произойти. Однако большей частью (за исключением явления «перестаривания») повышение прочности при распаде пересыщенного твердого раствора все-таки происходит, поэтому термин «дисперсионное твердение» остается в силе, при условии, если под этим пони-

мать именно явление упрочнения в процессе образования дисперсных выделений при старении сплава.

Современное быстро прогрессирующее развитие теоретических представлений о распаде твердых растворов в основном связано с совершенствованием технологии производства и обработки алюминия и его сплавов [1]. В конце тридцатых и начале сороковых годов в связи с запросами самолетостроения возникла острая необходимость в конструкционных материалах с высоким отношением прочности к удельному весу. Важнейшее значение в этот период приобрело широкое применение высокотемпературного (искусственного старения) как метода получения алюминиевых сплавов высокой прочности. Наиболее перспективными дисперсионно твердеющими сплавами оказались сплавы системы $Al-Zn-Mg-Cu$ с добавками хрома для повышения коррозионной стойкости. И хотя со времени первого промышленного применения конструкционных материалов на основе алюминия не прошло и пятидесяти лет, эти сплавы стали уже классическими объектами для изучения процессов старения.

Систематические исследования о влиянии дисперсных выделений на свойства сплавов начались лишь в 1942 г., когда Гензамер с сотрудниками изучил выделения карбидов в феррите и их роль в изменении пластичности сталей [2, 3]. Однако большинство достижений в изучении явления дисперсионного твердения связано прежде всего с интенсивными экспериментальными исследованиями, позволившими установить в первом приближении механизм и кинетику выделения во многих системах сплавов, систематизировать явления, характерные для большинства реакций выделения.

Единая микроскопическая теория старения пока еще не создана главным образом из-за отсутствия количественных данных об элементарных процессах, лежащих в основе дисперсионного твердения. Этот пробел в существенной мере восполняет предлагаемая читателю в русском переводе монография А. Келли и Р. Никлсона «Дисперсионное твердение», обобщающая в свете современных металлофизических представлений последние достижения в области экспериментального и теоретического изучения данной проблемы.

В предшествующем этой книге последнем фундаментальном обзоре в области дисперсионного твердения, опубликованном около десяти лет назад в серии «Успехи физики металлов» [4] * были рассмотрены вопросы термодинамики и кинетики выделения и результаты исследования структуры выделений с использованием методов дифракции рентгеновских лучей.

* Русский перевод работы [4] опубликован в сборнике «Успехи физики металлов», 1958, т. 2. Из числа предшествующих книг необходимо упомянуть также крупные систематические работы Дж. Смита [5, 6].

За этот период крупные успехи сделала электронная микроскопия, позволившая исследовать на просвет дислокационную структуру тонких металлических пленок; стало возможно изучать прямыми методами взаимодействие между отдельными дислокациями и дисперсными частицами, начато непосредственное изучение структуры выделений атомных размеров.

Современная лабораторная техника позволила с высокой точностью проводить измерения электросопротивления, магнитных характеристик и модулей упругости. Это позволило уточнить закономерности распада пересыщенных твердых растворов, а в некоторых случаях — выявить новые закономерности в развитии отдельных стадий выделения. Все эти вопросы нашли отражение в книге Келли и Никлсона.

В отличие от указанных выше работ, в частности от последней переводной книги о старении сплавов [7], для публикуемой работы характерна монографичность изложения; излагаемые теоретические представления о распаде твердых растворов и выделений в большинстве случаев основываются на учете дефектности строения кристаллов и взаимодействия растворенных атомов и образовавшихся выделений с дислокациями. Глубокое изложение материала привело к необходимости сузить круг изучаемых объектов (в книге рассматриваются лишь сплавы на основе алюминия и меди). Твердые растворы с г. ц. к. решеткой в настоящее время изучены наиболее полно по сравнению с твердыми растворами, имеющими другой тип решетки с точки зрения выяснения механизма процессов деформации и разрушения, возможных дислокационных реакций и модельных представлений о взаимодействии между дефектами кристаллического строения. В этой связи обобщающее теоретическое рассмотрение такого сложного процесса, как дисперсионное твердение, на объектах с г. ц. к. решеткой является не только оправданным, но и необходимым.

Конечной практической целью изучения процессов распада твердого раствора и образования выделений в сплавах является изыскание наиболее эффективных способов упрочнения стареющих материалов и стабилизации получаемого высокопрочного состояния. Известно, что одной из причин упрочнения является возникновение скоплений дислокаций вблизи частиц второй фазы уже на самой ранней стадии деформирования, что приводит к сокращению области легкого скольжения и к быстрому деформационному упрочнению [8].

В общем случае упрочнение является следствием повышения сопротивляемости движению дислокаций в кристалле от препятствий (барьеров) любого типа. В сплавах дислокации при своем перемещении встречают области (ими могут стать упорядоченные скопления атомов, зоны Гинье — Престона, частицы выделений с различным строением и видом связи с матрицей), структура которых искажена за счет внутренних напряжений. Дви-

жущиеся дислокации могут не проходить через такие области, а огибать их и перемещаться по траектории, энергетически более выгодной. В этом случае вклад в упрочнение обусловлен появлением дополнительной силы, необходимой для выгибания дислокационных линий.

Когда частицы когерентны с матрицей и малы по своим размерам, дислокации могут не огибать, а перерезать выделения; упрочнение при этом связано с появлением силы, необходимой для среза частиц и определяемой параметрами кристаллической структуры выделившейся фазы. При определенных условиях перемещающиеся дислокации могут оставлять кольца вокруг частиц выделений, что вызывает дополнительное локальное искажение кристаллической решетки и препятствует прохождению следующих дислокаций.

Аналогичные эффекты вызывает осаждение атомов легирующих элементов на дислокационных порогах (что затрудняет переползание дислокаций), выделение частиц упрочняющих фаз непосредственно на дислокациях, изменение периода решетки твердого раствора, приводящее к сопряженности с решеткой выделяющейся фазы и пр. Наиболее вероятен смешанный тип упрочнения, при котором одновременно действуют несколько указанных факторов.

Высокопрочное состояние, достигаемое в результате старения, будет определяться: а) прочностью образовавшихся выделений; б) объемной долей выделений; в) степенью дисперсности выпавших зон или частиц; г) формой выделений, их кристаллической структурой и типом связи с матрицей; д) наличием когерентных напряжений на поверхности раздела между выделением и матрицей.

Эти факторы, определяющие уровень прочности сплава, характеризуют в то же время его структурное состояние. Поэтому вполне логичным является то, что авторы данной книги в первой ее части подробно рассматривают структуру бинарных и тройных сплавов и образующихся при их распаде выделений, последовательность выделений при старении (начальная стадия распада — предвыделение, образование зон и промежуточных метастабильных фаз, выделение равновесных фаз); анализируют процесс зарождения выделений на дислокациях и сопоставляют энергии активации гетерогенного и гомогенного зарождения выделений. Рациональное использование данных рентгеноструктурного анализа для изучения несовершенств кристаллического строения распадающихся твердых растворов наряду с применением методов трансмиссионной электронной микроскопии тонких металлических пленок и параллельным измерением физических свойств позволило установить определяющую роль концентрации вакансий в сплаве при температуре гомогенизации и их распределения и аннигиляции после закалки в развитии низкотемпературного старения, определить и классифицировать

стадии выделения и факторы, управляющие этим процессом на различных этапах его развития.

Приведенный в книге большой экспериментальный материал, результаты его анализа и обобщения послужили базой для перехода ко второй части монографии — рассмотрению влияния выделений на механические свойства и характер деформационных кривых моно- и поликристаллов дисперсионно твердеющих сплавов. Это позволило затем критически проанализировать теории предела текучести, сформулировать теоретические основы деформационного упрочнения сплавов, содержащих выделения и развить модельные представления о взаимодействии дислокаций с частицами выделений.

Таким образом, книга А. Келли и Р. Никлсона «Дисперсионное твердение» охватывает большой круг вопросов, выходящий за пределы узко специализированной монографии. В ней нашли обобщение практически все наиболее важные работы зарубежных исследователей за последнее десятилетие в области дисперсионного твердения. К сожалению, и для данной книги характерен типичный недостаток зарубежных монографий — слабое использование оригинальных работ советских ученых. Из огромного числа использованных в данной книге литературных источников (422 названия) только три работы принадлежат перу советских исследователей. Между тем исследования, проведенные В. И. Архаровым с сотрудниками [9—12], Ю. А. Багаряцким [13—15], А. М. Елистратовым [16, 17], М. И. Захаровой [18, 19], Н. Н. Буйновым [20—25] и другими советскими металловедами [26—30], представляют значительный вклад в изучение распада твердых растворов и упрочнения при образовании выделений, и эти работы должны быть рассмотрены читателем, желающим представить современное состояние проблемы в целом.

Необходимо остановиться еще на одном аспекте проблемы, рассматриваемой в публикуемой работе. В настоящее время физика металлов становится неотъемлемой частью не только теоретических исследований в области металловедения, но и одним из методов решения актуальных практических задач, таких как разработка и совершенствование способов повышения прочности металлов. Данная книга является наглядным подтверждением этого положения. Действительно, результаты физических и структурных исследований, позволившие авторам сформулировать основные закономерности распада твердых растворов, зарождения и роста выделений, одновременно предопределяют рациональный выбор режимов низкотемпературного старения, обуславливающих наиболее эффективное упрочнение сплавов.

В связи с этим особое значение приобретают приведенные в монографии данные о влиянии режимов предварительной термической обработки, малых легирующих добавок, степени холодной деформации и других технологических факторов на

кинетика дисперсионного твердения. Специального внимания заслуживают также разделы работы, рассматривающие образование выделений непосредственно в процессе деформирования сплавов и влияния формы и стабильности выделений на устойчивость получаемого упрочненного состояния. Последние вопросы представляют большую ценность для обоснования и выбора оптимальных режимов термической обработки и термомеханического воздействия (типа ТМО и МТО) с целью повышения прочности конструкционных материалов и особо важны для развития физических основ упрочняющих обработок, использующих явление деформационного старения [31].

Несомненно, что дальнейшее систематическое изучение механизма процессов дисперсионного твердения с привлечением современных металлофизических концепций и новейших методов экспериментального исследования позволит уже в ближайшее время разработать новые эффективные методы упрочнения с использованием комбинированного термомеханического воздействия и создать конструкционные сплавы, которые будут в полной мере удовлетворять разнообразным и непрерывно растущим требованиям техники.

Разделы 1—5 отредактированы Е. Н. Власовой, 6—19—Л. К. Гордиенко.

Канд. техн. наук Л. К. ГОРДИЕНКО

ЛИТЕРАТУРА

1. Mehl R. F. A Brief History of the Science of Metals, AIMME, 1948.
2. Gensamer M., Pearsall E. B., Pellini W. S., Low J. R., Tensile Properties of Steel, Transactions, American Society for Metals, 1942, v. 30, p. 983.
3. Gensamer M. Strength and Ductility, Transactions, American Society for Metals, v. 36, 1946, p. 30.
4. Hardy H. K., Heal T. J. Progress in Metal Physics, Pergamon Press, v. 5, 1954, p. 143.
5. Smith G. C. Progress in Metal Physics, v. 1, 1949, p. 161—234.
6. Smith G. C. Age Hardening of Metals, Progress in Materials Science, v. 10, 1954, № 4.
7. Сб. «Старение сплавов». Пер. с англ. Л. И. Миркина под ред. М. И. Захаровой, Металлургиздат, 1962.
8. Гарсток Дж., Хоникомб Р. Деформация монокристаллов различных сплавов. Сб. «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, с. 308.
9. Архаров В. И., Скорняков Н. Н. ДАН СССР, т. 89, 1953, с. 841.
10. Архаров В. И. и др. ЖТФ, т. 24, 1954, № 7, с. 1254.
11. Архаров В. И., Поликарпова И. П. ЖТФ, т. 24, 1954, № 7, с. 1244.
12. Архаров В. И., Носкова Н. И. Физика металлов и металловедение, т. 2, 1956, вып. 3, с. 472.

13. Багаряцкий Ю. А. Физика металлов и металловедение, т. 1, 1955, вып. 2, с. 330.
14. Багаряцкий Ю. А. Проблемы металловедения и физики металлов. Сб. 7, 1962, с. 177.
15. Багаряцкий Ю. А., Тяпкин Ю. Д. ДАН СССР, т. 115, 1957, с. 1111.
16. Елистратов А. М. ДАН СССР, т. 88, 1953, с. 803.
17. Елистратов А. М. ДАН СССР, т. 103, 1955, № 3, с. 473.
18. Захарова М. И., Лашко Н. Ф. Изв. АН СССР, ОТН, 1946, № 7.
19. Балли Д., Захарова М. И. ДАН СССР, т. 96, 1954, № 4, с. 737.
20. Буйнов Н. Н., Подрезов Л. И. ДАН СССР, т. 88, 1953, с. 665.
21. Буйнов Н. Н., Савиных В. П. ДАН СССР, т. 88, 153, с. 257.
22. Буйнов Н. Н., Подрезов Л. И. Физика металлов и металловедение, т. 1, 1955, вып. 2, с. 349.
23. Буйнов Н. Н., Ларинман Р. М. ДАН СССР, т. 74, 1960, с. 707.
24. Буйнов Н. Н., Шашков О. Д. Физика металлов и металловедение, т. 3, 1956, вып. 1, с. 83.
25. Захарова Р. Р., Буйнов Н. Н. Физика металлов и металловедение, 1960, т. 10, вып. 3, с. 375.
26. Александров Л. Н., Любов Б. Я. ДАН СССР, т. 91, 1953, с. 519.
27. Казарновский Д. С. ЖТФ, т. 24, 1956, с. 1636.
28. Саррак В. И., Суворова С. О., Энтин Р. И. Сб. «Исследования по высокопрочным сплавам и нитевидным «кристаллам». Изд-во АН СССР, М., 1963, с. 166.
29. Нестеренко Е. Г., Чуистов К. В. Сб. «Физические основы прочности и пластичности металлов», Металлургиздат, 1963, с. 48.
30. Нестеренко Е. Г., Чуистов К. В. Физика металлов и металловедение, 1960, т. 9, вып. 1, с. 140.
31. Одинг И. А., Иванова В. С., Гордиенко Л. К. ДАН СССР, т. 160, 1965, № 2, с. 321.

1. ВВЕДЕНИЕ

Последний общий обзор работ по дисперсионному твердению был опубликован в серии «Успехи физики металлов» в 1954 г. (Хил и Харди [1]); он в основном освещал вопросы термодинамики и кинетики образования выделений, а также определения структуры выделений с помощью дифракции рентгеновских лучей. Вскоре после опубликования этого обзора было показано, что метод электронной микроскопии на просвет с использованием в качестве образцов тонкой металлической фольги может быть применен для изучения дислокаций [2, 3]; в дальнейшем этим методом удалось наблюдать и отдельные выделения атомных размеров [4, 5].

Электронномикроскопическое исследование фольг сплавов прежде всего дает возможность непосредственно изучать взаимодействие отдельных дислокаций и частиц выделений. Это изучение позволит объяснить, каким образом появление выделений приводит к значительному увеличению предела текучести, наблюдающемуся в стареющих сплавах. Основным преимуществом метода электронной микроскопии является выявление микроструктуры сплава, т. е. получение сведений о количестве, размерах, форме и распределении выделений. Так как трудно получить точные данные об интенсивности дифрагированных электронных пучков, то кристаллическая структура отдельных выделений изучается пока рентгеноструктурными методами; очевидно, что для полного описания микроструктуры необходимы оба метода.

За последние несколько лет были разработаны другие методы, позволяющие получать ценную информацию о процессе дисперсионного твердения. Так, например, тщательное изучение электрического сопротивления закаленных сплавов и чистых металлов позволило более глубоко понять процесс низкотемпературной диффузии в сплавах, а детальное исследование механических свойств монокристаллов сплавов, упрочняемых

старением, позволило получить точные данные о прочности кристаллов, содержащих выделения, тип и распределение которых известны.

Дисперсионное твердение можно будет понять только в том случае, если мы воспользовавшись диаграммой состояния и свойствами отдельных элементов, сможем предсказать, во-первых, количество и расположение выделений, которые должны образоваться после старения сплава при определенной температуре после известной выдержки и, во-вторых, — величину предела текучести и прочности этого сплава. Пока это невозможно, так как структура выделений в заданном сплаве при заданных условиях старения в значительной мере зависит от характера дефектов матрицы, в частности от числа вакантных узлов решетки и от плотности и расположения дислокаций. Однако большой экспериментальный материал показывает, что можно выявить основные черты, определяющие микроструктуру данного дисперсионно твердеющего сплава, а также узнать, какие из них играют наибольшую роль в сопротивлении движению дислокаций при деформации растяжением.

В настоящем обзоре основное внимание будет уделено тем сплавам, которые ведут себя как классические стареющие сплавы, т. е. при высокой температуре представляют собой гомогенный твердый раствор и распадаются на две или более фазы при закалке и старении при низкой температуре. Во время подготовки этой статьи стало очевидным, что когерентность выделяющихся мелкодисперсных частиц является одним из наиболее важных факторов, определяющих структуру и прочность стареющих сплавов.

Данный обзор мы начнем с определения понятия когерентности. Затем рассмотрим последние эксперименты (в основном по измерению электросопротивления), в которых изучали изменения, происходящие в закаленных металлах и сплавах. Далее последует подробное описание микроструктуры закаленных и состаренных сплавов, основанное главным образом на электронномикроскопических исследованиях фольг и некоторых результатах рентгеноструктурного исследования, полученных после выхода в свет обзора Харди и Хила [1]. На основании этих экспериментальных данных и некоторых появившихся недавно теоретических расчетов будет сделано предположительное обобщение о форме и стабильности выделений в сплавах различного типа.

Затем будет рассмотрено изменение механических свойств стареющих сплавов, таких как предел текучести и скорость упрочнения при обычных испытаниях на растяжение при комнатной и более низких температурах, а также эксперименты по исследованию взаимодействия дислокаций с отдельными выделяющимися частицами, проведенные с помощью электронномикроскопического и других методов. Далее в свете этих экспе-

риментальных данных будут проанализированы теории прочности дисперсионно твердеющих сплавов и, наконец, на основании вышеизложенного сделано заключение относительно природы дисперсионного твердения.

В данном обзоре совершенно не рассматриваются: мартенситное превращение, превращение типа упорядочение — разупорядочение и эвтектоидный распад. Не рассматриваются жаропрочные сплавы (в частности, легированные стали), а также такие свойства, как сопротивление ползучести и сопротивление усталости. Эти вопросы опущены, так как цель этой статьи — доступно объяснить значение низкотемпературного предела текучести простого сплава, содержащего выделения одного типа. В дальнейшем изложении под низкотемпературным пределом текучести подразумевается предел текучести сплава при такой температуре, при которой структура выделения во время испытаний на растяжение не меняется. Несмотря на эти ограничения, мы считаем, что многие выводы о природе дисперсионного твердения, сделанные в этом обзоре, могут быть с небольшими изменениями распространены на более сложные системы сплавов и на другие типы деформаций.

2. КОГЕРЕНТНОСТЬ

Первая стадия распада твердого раствора заключается в образовании скоплений растворенных атомов в виде устойчивых областей, химический состав которых отличается от среднего состава твердого раствора. Внутри этих областей атомы располагаются в узлах средней решетки неупорядоченного твердого раствора. Образование областей может происходить при старении твердого раствора или в процессе закалки; возможно, что они существуют уже в высокотемпературном твердом растворе. Скопления, по-видимому, связаны с областями матрицы, содержащими большее или меньшее по сравнению со средним число вакансий. По мере распада происходит рост скоплений, расположение атомов внутри них может стать упорядоченным, что приведет к образованию выделений с совершенно иной, чем у матрицы, кристаллической структурой.

Форма выделений и характер поверхности раздела между ними и матрицей представляют большой интерес и оказывают большое влияние на механические свойства получающейся двухфазной структуры. В частности, важно знать, каким образом кажущиеся в матрице дислокации могут проходить через выделение, т. е. характеризуется ли скользящая дислокация в матрице таким же или почти таким же вектором Бюргерса, как и в структуре выделения, или же скользящие дислокации в этих двух структурах совершенно различны. На форму выделения значительно влияет характер поверхности раздела между выделением и матрицей.

Поверхность раздела между двумя кристаллами считается полностью когерентной, если кристаллы соприкасаются таким образом, что атомная плоскость, составляющая поверхность раздела, имеет общее для обеих кристаллических структур расположение атомов, без учета их химической природы. Необходимо также, чтобы межатомные расстояния в этой плоскости

для данных двух структур были почти одинаковыми. Эти условия иллюстрируются рис. 1.

Примером полностью когерентной поверхности раздела является случай, когда плоскость (0001) кристалла с плотно упакованной гексагональной структурой сопряжена с плоскостью (111) кристалла с гранецентрированной кубической (г. ц. к.) решеткой. Примером полностью когерентной поверхности раздела в однофазном материале является плоскость двойникования между двумя кристаллами-двойниками.

Этим определением можно непосредственно воспользоваться, чтобы выяснить, обладает ли какое-либо из выделений полностью когерентной поверхностью раздела с матрицей. Межатомные расстояния в структурах матрицы и выделения на когерентной поверхности, как правило, точно не совпадают, так что полная когерентность может наблюдаться лишь на небольшой площади, при этом несоответствие компенсируется упругими искаже-

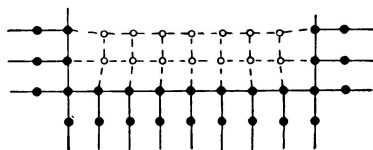


Рис. 1. Схематическое изображение когерентной поверхности раздела между двумя кристаллами с различными межатомными расстояниями



Рис. 2. Схема, иллюстрирующая нарушение когерентности на поверхности раздела между двумя кристаллами: а — решетка, изображенная штриховыми линиями, путем деформации приведена в соответствие с решеткой, изображенной сплошными линиями; б — обе решетки обладают своими естественными параметрами; на поверхности раздела появляются дислокации (1.)

ниями. Если площадь поверхности раздела увеличивается, энергия искажений может быть уменьшена путем введения структурных дислокаций, расположенных на этой поверхности [11, 412]. Такая поверхность раздела уже не является полностью когерентной. Это различие для одномерной модели иллюстрируется рис. 2. Если число дислокаций на единицу поверхности раздела мало, то участки поверхности между дислокациями могут оказаться полностью когерентными. Подобную поверхность раздела, по-видимому, лучше называть квазикогерентной, а под некогерентной понимать такую поверхность, в которой отдельные

дислокации расположены настолько близко друг к другу, что их нельзя выделить в качестве отдельных дефектов.

Примерами выделений, обладающих когерентными поверхностями раздела с матрицей, являются: θ' -фаза в сплавах Al—Cu; $(001)_{\theta'} \parallel (100)_{Al}$ и γ' -фаза в Al—Ag; $(0001)_{\gamma'} \parallel (111)_{Al}$. В этих случаях когерентные поверхности раздела $(100)_{Al}$ и $(111)_{Al}$ являются также обычными габитусными плоскостями пластинчатых выделений. Выделения, обладающие когерентными поверхностями раздела с матрицей, обязательно имеют определенную ориентацию относительно матрицы, и если выделение имеет несферическую форму, то о системе подобных параллельных выделений говорят как о видманштеттовой структуре.

Полностью когерентное выделение — это такое, у которого все поверхности раздела с матрицей когерентны, а решетки Браве двух кристаллических структур совпадают, если пренебречь различием в химической природе атомов, а также небольшими различиями в межатомных расстояниях. Примерами служат зоны Гинье — Престона в сплавах Al—Ag, Al—Zn и Al—Cu, небольшие частицы кобальта, найденные в сплавах Cu—Co и выделения γ' -фазы в сплавах на основе никеля. Поскольку решетки Браве матрицы и выделений одинаковы, то дислокация в матрице может пройти сквозь когерентное выделение потому, что вектор Бюргерса дислокации в матрице будет лишь незначительно отличаться по величине или направлению от соответствующего вектора выделения.

Частично когерентное выделение — такое, у которого, по крайней мере, одна поверхность раздела с матрицей когерентна. Частично когерентное выделение обязательно определенным образом ориентировано относительно матрицы, однако определенная ориентация еще не свидетельствует о наличии когерентности. Хорошо известными примерами частично когерентных выделений являются выделения θ' -фазы в сплавах Al—Cu и γ' -фазы в сплавах Al—Ag. Выделение θ -фазы в сплаве Al—Cu, образующееся при старении из θ' -фазы, обладает фиксированной ориентацией относительно матрицы, — но не когерентно.

Некогерентное выделение — то, у которого ни одна из поверхностей раздела с матрицей не когерентна.

Поскольку образование дисперсных частиц обусловлено диффузией, которая по существу эквивалентна простому обмену атомов в узлах решетки, то начальная сегрегация растворенных атомов должна быть полностью когерентна с матрицей. Если средние атомные объемы матрицы и выделения различны, то в матрице и выделении возникают упругие искажения; согласно Набарро [6, 7], эти искажения определяют форму выделения и плоскость матрицы, на которой оно расположено. Набарро показал, что если выделение полностью когерентно с матрицей, то энергия искажений частицы выделения возрастает с ростом его размеров. Если сфера с недеформированным радиусом $\{(1 +$

$+ \delta)r_0]$ вводится в сферическую полость радиуса r_0 в матрице, то полная упругая энергия сферы объема $V = \frac{3}{4}\pi r_0^3$ с объемным модулем K и модулем сдвига матрицы G будет равна

$$6GV\delta^2/\left(1 + \frac{4G}{3K}\right). \quad (2.1)$$

Таким образом, эта энергия возрастает пропорционально объему выделяющихся частиц; Набарро показал также, что вследствие анизотропии упругих модулей эта энергия может быть уменьшена приблизительно в шесть раз за счет изменения формы выделения.

Небольшое уменьшение энергии, которое может быть достигнуто при изменении формы выделения заданного объема в упруго анизотропном материале, может оказать влияние на начальную форму выделения, когда оно еще является когерентным; наименьшей энергией искажений, по-видимому, обладает пластинчатое выделение. В некоторых металлах с гранецентрированной кубической решеткой, в том случае если атомные объемы матрицы и фазы выделения существенно различны [8], наблюдается образование пластинок по параллельным плоскостям $\{100\}$. Это может быть объяснено анизотропией упругих свойств [6], модуль Юнга для всех гранецентрированных кубических металлов минимален в направлениях типа $[100]$ [9]. Так как энергия искажений зависит от объема выделения, то образование меньшего числа более крупных выделений не приводит к уменьшению полной энергии системы. Изменение химической свободной энергии (которое является движущей силой распада) зависит от степени пересыщения и убывает по мере образования выделений. Поэтому, если не происходит уменьшения энергии искажения в результате какого-либо процесса, образование выделений должно в конце концов прекратиться.

Если выделение отрывается от матрицы и образует некогерентную поверхность раздела, при которой деформация сдвига в выделении исчезает, то, как показал Набарро [6, 7], при условии сосредоточения всех искажений в матрице, энергию определяют из выражения

$$W = 6GV\delta^2 f\left(\frac{c}{a}\right), \quad (2.2)$$

где $f\left(\frac{c}{a}\right)$ — функция формы сфероида с полуосями a , a , c . При этом энергия имеет наименьшее значение, если $c/a \ll 1$, т. е. если некогерентное выделение имеет форму тонкой пластинки.

Фридель [10] и Брукс [11] рассмотрели условия, при которых первоначально когерентное выделение по мере роста становится некогерентным. Фридель [10] предположил, что нарушение когерентности происходит когда выделение вырастает до таких размеров, что упругая энергия, обусловленная различием атомных

объемов матрицы и выделения, становится больше поверхностной энергии γ . Согласно Фриделю, энергия упругих искажений равна $3Gr_0^3\delta^2$. Энергия поверхности раздела, возникающей в результате нарушения когерентности, равна $4\pi r_0^2\gamma$. Согласно этому предположению, выделение, радиус которого больше $4\gamma/\delta^2 G$, будет некогерентным. Фридель принимает $\gamma = 0,5 \text{ дж/м}^2$ (500 эрг/см^2); очевидно, это справедливо лишь для полностью некогерентных поверхностей раздела. Если далее принять $G = 4 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$ и $\delta = 10^{-2}$, что соответствует 1%-ному различию в параметрах решетки, то, согласно, этому положению все выделения, радиус которых превышает 5000 \AA , будут некогерентными.

Брукс [11] определил этот критический размер с помощью совершенно иного метода расчета. Он рассмотрел сопряжение двух кристаллов с почти одинаковыми параметрами решетки и одинаковой ориентацией. При этом было принято, что каждый кристалл упруго и равномерно деформирован. В этом случае энергия напряжений не локализована вблизи границы раздела, а сосредоточена в относительно большом объеме. Длина границы принимается намного большей, чем толщина кристаллов в направлении, нормальном к границе. Полная энергия может быть уменьшена системой дислокаций, локализованных вблизи границы. Они должны быть расположены так, чтобы их поля напряжений создавали на больших расстояниях от границы равномерное напряжение, затухающее таким же образом, как и напряжение, вызванное поверхностным натяжением по границе, обусловленное искажениями вблизи границы. Если параметры решетки матрицы (a_M) и выделения (a_P) равны:

$$\begin{aligned} a_M &= a \left(1 + \frac{\delta}{2} \right), \\ a_P &= a \left(1 - \frac{\delta}{2} \right), \end{aligned} \quad (2.3)$$

то соответствующей системой дислокаций может быть ряд краевых дислокаций с вектором Бюргерса a и расстояниями между ними

$$D = \frac{a}{\delta}. \quad (2.4)$$

Таким образом, когда линейный размер выделения в граничной плоскости достигнет величины D , то энергия искажения при появлении дислокации будет уменьшаться [12]. При векторе $a = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $\delta = 10^{-2}$ выделение, длина которого превосходит 400 \AA , будет некогерентным. Воспользовавшись этими же значениями a и δ и приняв модули сдвига этих двух кристаллов одинаковыми и равными $\sim 4 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$, Брукс

получил величину энергии некогерентной границы в этом случае — около $8 \cdot 10^{-2}$ дж/м² (80 эрг/см²). Оценки предельных размеров когерентной частицы, данные Бруксом и Фриделем, отличаются друг от друга на порядок величины в основном вследствие различия в поверхностной энергии. Брукс вычисляет это значение, в то время как Фридель просто принимает для него большое значение. Обе эти оценки представляют собой нижние пределы, так как зарождение дислокаций, образующих поверхность раздела, может быть затруднено.

Бэкер, Брэндон и Наттинг [13] рассмотрели вопрос о том, каким образом упругие искажения внутри растущего выделения и вокруг него могут быть ослаблены за счет образования или уничтожения атомных плоскостей в матрице или выделении путем объединения внедренных атомов или вакансий. Они считают, что растягивающие напряжения, возникающие в результате образования выделений, могут быть частично ослаблены при появлении кольца краевых дислокаций, окружающего выделения таким образом, что направление максимального растягивающего напряжения оказывается наиболее близким к направлению вектора Бюргерса краевой дислокации. Предполагается, что вакансии и внедренные атомы легче конденсируются на плотноупакованных плоскостях. Бэкер и другие рассматривают для матрицы с г. ц. к. решеткой дислокационные реакции, которые могут привести к образованию дислокации с вектором Бюргерса, имеющим компоненту вдоль $\langle 100 \rangle$, так как в большинстве случаев при образовании выделений в кубических кристаллах в этом направлении обнаружено максимальное растяжение.

При образовании выделений на дислокациях, рассмотренном в разделе (4.4), определенную роль играет максимальное растягивающее напряжение в выделении. Когда выделение с известной кристаллической структурой и параметром решетки образуется в матрице, структура которой также известна, межплоскостные расстояния для некоторых атомных плоскостей в выделении и матрице могут быть почти одинаковыми, в то время как для других плоскостей они будут резко различными. Если выделение образуется, сохраняя определенную ориентацию относительно матрицы, то вектор несоответствия для выделения можно определить следующим образом. Проведем линию, которая пересечет матрицу и выделение, и определим межплоскостные расстояния в матрице и выделении для плоскостей, перпендикулярных этой линии¹.

Обозначим полученные расстояния соответственно d_M и d_P , тогда по аналогии с вектором δ , введенным Набарро, можно оп-

¹ Для выделений с различной кристаллической структурой соответствующие атомные плоскости в этих двух структурах не будут параллельны. В этом случае следует наиболее четко выбирать соответствующие плоскости.

разделить вектор, параллельный этой линии и равный по абсолютной величине $2 \cdot \frac{(d_M - d_P)}{(d_M + d_P)}$. Геометрическое место концов всех таких векторов на графике в полярных координатах мы назовем поверхностью несоответствия данного выделения, а максимальный вектор, полученный таким путем для заданной относительной ориентации матрицы и выделения — вектором несоответствия данного выделения (рис. 3). Если несоответствие между матрицей и выделением компенсируется упругими искажениями в матрице, то вектор несоответствия указывает направление максимального растягивающего напряжения матрицы. Для краевой дислокации в упругой изотропной среде максимальное напряжение растяжения наблюдается в направлении, параллельном вектору Бюргерса; поэтому, если это выделение зарождается на дислокации, то энергия искажений будет минимальной, когда выделение и дислокация будут ориентированы таким образом, что вектор несоответствия выделения будет параллелен вектору Бюргерса этой дислокации. Обычно поверхность несоответствия для выделения пластинчатой формы представляет собой иглу, ось которой перпендикулярна плоскости пластины, тогда как поверхность несоответствия для выделения игольчатой формы представляет собой пластину.

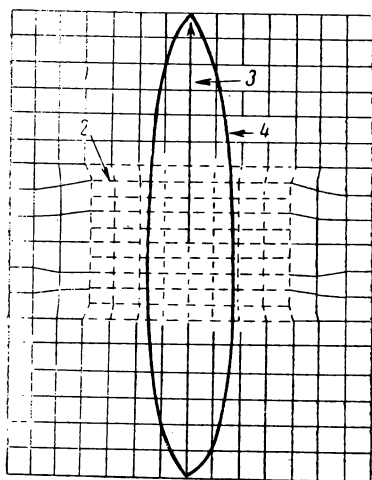


Рис. 3. Иллюстрация к определению понятий «поверхность несоответствия» и «вектор несоответствия» для частично когерентного выделения (штриховые линии) в кубической матрице (сплошные линии):

1 — матрица; 2 — выделение; 3 — вектор несоответствия; 4 — поверхность несоответствия

тору Бюргерса этой дислокации. Обычно поверхность несоответствия для выделения пластинчатой формы представляет собой иглу, ось которой перпендикулярна плоскости пластины, тогда как поверхность несоответствия для выделения игольчатой формы представляет собой пластину.

3. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

3.1. Введение

Удельное электрическое сопротивление металла или однофазного сплава является чувствительной функцией общего числа и распределения точечных дефектов, дислокаций и растворенных атомов. Так например, для образца меди, содержащего отдельные вакансии и скопления из сотни вакансий получают значения, соответственно равные $1,00$ и $0,69$ $\text{мком} \cdot \text{см}/\%$ (ат.) вакансий [14—17], в то время как для образца с системой дислокаций плотности N $\text{линий}/\text{см}^2$ удельное электрическое сопротивление приблизительно равно $1,1 \cdot 10^{-14}$ N $\text{мком} \cdot \text{см}$ [18, 19]. Таким образом, при отжиге чистого металла после закалки или холодной деформации можно наблюдать максимальные изменения удельного электрического сопротивления порядка 10^{-2} $\text{мком} \cdot \text{см}$. Изменения сопротивления, обусловленные любым перераспределением растворенных атомов, близки к приведенным выше значениям для вакансий, однако поскольку концентрация растворенного вещества обычно на несколько порядков превосходит концентрацию вакансий, то изменения сопротивления могут достигать ~ 1 $\text{мком} \cdot \text{см}$. Следовательно, этот метод является мощным средством для изучения распада пересыщенных твердых растворов, так как большие изменения удельного электрического сопротивления можно совершенно однозначно связывать с образованием скоплений растворенных атомов или выделений.

Метод измерения удельного электрического сопротивления в течение многих лет использовали для изучения процессов старения [1, 20], причем в этих работах основное внимание уделяли ранним низкотемпературным стадиям старения. Большим преимуществом метода является возможность проведения непрерывных измерений на одном образце, начиная уже с 5-й сек после закалки. Кроме того, может быть проведена очень быстрая закалка ($25000^\circ \text{C}/\text{сек}$).

Получаемые при этом результаты аналогичны приведенным на рис. 4, на котором показаны изменения электросопротивления закаленных сплавов Al—Zn, Al—Cu, Al—Ag при медленном нагреве (со скоростью 20° С/ч) до температуры растворимости [21]. Поскольку увеличение числа растворенных атомов в неупорядоченном твердом растворе приводит к возрастанию

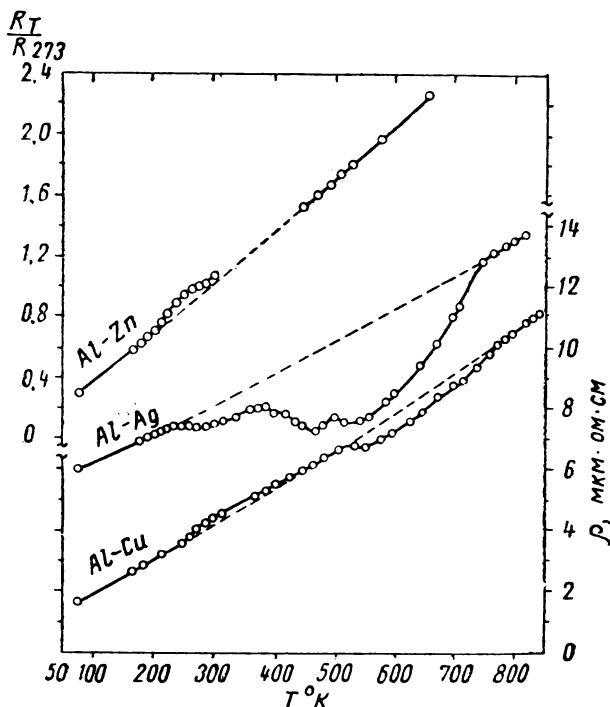


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для сплавов Al + 3,6% Zn, Al + 5,5% Ag и Al + 1,7% Cu. Образцы были подвергнуты быстрому охлаждению от температуры гомогенизации до -50°C и затем немедленно погружены в жидкий азот

сопротивления, следует ожидать, что любой процесс образования скоплений или выделений должен сопровождаться уменьшением сопротивления. Из рис. 4 видно, что это наблюдается для сплава Al—Ag, однако в случае сплавов Al—Cu и Al—Zn в первые моменты наблюдается увеличение удельного электросопротивления. Если вместо кривых непрерывного нагрева, приведенных на рис. 4, построить кривые изотермического старения, то можно получить данные об энергии образования и миграции дефектов, вызывающих изменения удельного сопротивления.

3.2. Результаты измерений

Алюминий. Удельное электрическое сопротивление закаленного чистого алюминия больше, чем отожженного на величину $\Delta\rho_0$, равную:

$$\Delta\rho_0 = A \exp(-E_F/kT_H^*), \quad (3.1)$$

где A — константа; k — постоянная Больцмана; E_F — энергия активации при образовании дефекта, ответственного за увеличение сопротивления.

Поскольку после отжига объем образца уменьшается [22, 23], этот дефект должен быть вакансионного типа; измерения параметра решетки и коэффициента расширения, проведенные Симмонсом и Балуффи [24], свидетельствуют о том, что большинство этих дефектов является единичными вакансиями. Таким образом, E_F представляет собой энергию образования единичной вакансии, а значения $1,26 \cdot 10^{-19}$ дж (0,79 эв) [23] и $1,22 \cdot 10^{-19}$ дж (0,76 эв) [25, 26], полученные из измерений сопротивления, хорошо согласуются со значением Симмонса и Балуффи $1,22 \cdot 10^{-19}$ дж (0,76 эв). Имеются, однако, существенные расхождения в измерении постоянной A [уравнение (3.1)], что вероятно, обусловлено неточностью в определении размеров образца [27].

Рассмотрим теперь процесс отжига закаленного алюминия, содержащего вакансии. Брэдшоу и Пирсон [25] после гомогенизации образцов в интервале $360\text{--}530^\circ\text{C}$ нашли, что все избыточное сопротивление снимается при выдержке вблизи комнатной температуры с энергией активации 0,44 эв. Среднее число скачков n , испытываемых вакансий до аннигиляции, может быть определено [28] по формуле

$$n = A' z \nu t \exp(-E_M/kT_A), \quad (3.2)$$

где ν — частота Дебая ($\approx 10^{13}/\text{сек}$); A' содержит энтропию активации и по порядку величины равна 1—10; z — координационное число; t — время отжига.

Брэдшоу и Пирсон получили значение $n \approx 10^{10}$; это показывает, что вакансионные ловушки находятся на расстоянии примерно $5 \cdot 10^{-3}$ см, если предположить, что имеют место лишь случайные перемещения. Эта величина слишком мала для того, чтобы считать единственными ловушками поверхности и границы зерен, следовательно, отдельные дислокации, появляющиеся во время закалки, также являются эффективными ловушками.

* Далее везде мы будем пользоваться обозначениями T_H и T_A соответственно для температуры гомогенизации (или температуры обработки для получения твердого раствора) и температуры старения.

Пансери и Федериги [26] изучали изменение сопротивления закаленного алюминия (99,995% Al) при изохронном отжиге. Они нашли, что получаемые результаты зависят от температуры гомогенизации (рис. 5). При $T_H < 470^\circ\text{C}$ избыточное сопротивление снимается во время отжига приблизительно при комнатной температуре с энергией активации в интервале $(0,59 \cdot 10^{-10} - 0,72 \cdot 10^{-19} \text{ Дж})$ ($0,37 - 0,45 \text{ эВ}$) и $n = 10^9 - 10^{10}$, что хорошо согласуется с данными Брэдшоу и Пирсона [25]. Процесс происходит в одну стадию. При $T_H > 470^\circ\text{C}$ процесс изменения сопротивления протекает за две стадии: I стадия

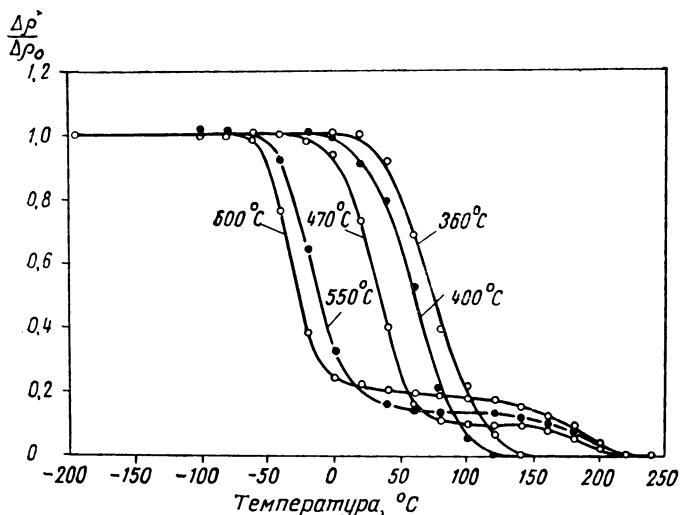


Рис. 5. Изменение относительного удельного электросопротивления при непрерывном нагреве алюминиевых образцов, закаленных с указанных температур гомогенизации. Стадия I отжига наблюдается в температурном интервале $-50 - +100^\circ\text{C}$, стадия II $140 - 200^\circ\text{C}$

происходит при температурах близких к комнатной с энергией активации $0,93 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ($0,58 \text{ эВ}$) и $n \sim 10^4$ и II стадия — в интервале температур $140 - 200^\circ\text{C}$ энергией активации примерно $2,08 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ($1,3 \text{ эВ}$). Пансери и Федериги объяснили свои результаты образованием скоплений вакансий. В случае высокого значения T_H на I стадии происходит образование больших скоплений вакансий путем соединения отдельных вакансий [энергия $0,93 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ($0,58 \text{ эВ}$), таким образом, является энергией активации для миграции единичной вакансии], в то время как II стадия заключается в исчезновении этих больших скоплений при самодиффузии ($E_D = 2,08 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$) ($1,3 \text{ эВ}$). В случае низких значений T_H пересыщение вакансиями оказывается недостаточным для образования больших скоплений и процесс

заключается в миграции отдельных вакансий, а также двойных и тройных вакансий к таким устойчивым ловушкам, как границы зерен и дислокации. Поэтому в данном случае II стадия отсутствует и энергия активации оказывается несколько ниже, так как она представляет собой среднее значение для миграции различных типов небольших скоплений вакансий. Значение n для I стадии в случае высокой T_H свидетельствует о том, что скопления вакансий достигают $\sim 250 \text{ \AA}$.

Кульман-Вильсдорф [29] предположила, что большие скопления вакансий должны быть неустойчивыми и что они могут сливаться, образуя дислокационные петли. Это было подтверждено электронномикроскопическими исследованиями закаленного алюминия, на микрофотографиях которого были видны призматические дислокационные петли диаметром в несколько сот ангстрем [30, 31]. Плотность распределения петель составляет $\sim 10^{15}/\text{см}^3$ (что соответствует расстоянию между петлями порядка 1000 \AA), а вычисленная концентрация вакансий равна $\sim 1 \times 10^{-4}$. Нет сомнения в том, что процесс образования дислокационных петель при слиянии скоплений вакансий ответственен за I стадию изменения сопротивления при отжиге.

Электронномикроскопическое исследование также показывает, что отжиг закаленного образца при температуре примерно 180°C приводит к росту больших дислокационных петель за счет малых петель [32], что может быть отождествлено со II стадией изменения электросопротивления.

Результаты, полученные в других работах [23], довольно хорошо согласуются с этой картиной, однако Винтербергер [33, 34] считает, что остаточное сопротивление после окончания I стадии слишком велико, чтобы его можно было объяснить только наличием дислокационных петель. Он полагает, что при этом остается некоторое число отдельных скоплений вакансий и показывает, что с помощью небольшой деформации образца можно добиться дальнейшего падения электрического сопротивления при комнатной температуре. Этот эффект легче всего объяснить разрушением небольших пустот движущимися дислокациями. Однако небольшая величина остаточного сопротивления после окончания I стадии и хорошее соответствие между значениями концентраций вакансий, определенными по электронным микрофотографиям и вычисленными из измерений удельного сопротивления, свидетельствует о том, что лишь небольшая часть вакансий (менее 10%) может участвовать в образовании скоплений.

Алюминий — медь. Из рис. 4 следует, что сопротивление сплава Al — Cu возрастает в результате старения при низких температурах. Это показали Де Сорбо, Трифтис и Тёрнбалл [35], а также Тёрнбалл, Розенбаум и Трифтис [21], которыми были выполнены одновременно калориметрические измерения

и измерения сопротивления на образцах из Al — Cu-сплава, закаленных от 550°С и подвергнутых изотермическому старению при температурах от —45 до +50°С. Сопротивление очень быстро изменяется в течение примерно 30 мин [начальное быстрое изменение известно как «быстрая реакция» (1), а последующее медленное возрастание как «медленная реакция» (2)] (рис. 6); при этом выделяется тепло, количество которого может достигать 3,3 ккал/г·ат меди. Это можно объяснить предположив, что большинство растворенных атомов выделяется в виде частиц или зон очень малого размера, причем этот процесс происходит во всем объеме образца. Подобный процесс обычно называют образованием скоплений; он протекает чрезвычайно быстро после закалки. Даже если предположить, что при образовании скопления каждый растворенный атом перемещается лишь на три — четыре атомных расстояния, то для коэффициента диффузии D_{Cu} получается значение около 10^{-16} см²/сек [35], тогда как коэффициент диффузии меди в алюминии при комнатной температуре, полученный путем экстраполяции высокотемпературных измерений равен приблизительно 10^{-26} см²/сек [36]. Были предложены два основных объяснения такой аномально высокой скорости диффузии. Согласно одной из них, выдвинутой Зинером [37] и Зейтцем [38], а затем развитой Федериги [39], Де Сорбо и др. [35], считается, что высокий коэффициент диффузии обусловлен большим пересыщением вакансиями, вызванным закалкой. Другая теория, предложенная Тёрнбаллом [40—42], объясняет быстрое образование скоплений диффузией растворенных атомов вдоль подвижных дислокаций. Экспериментальные данные подтверждают первую теорию (см. разд. 3.3).

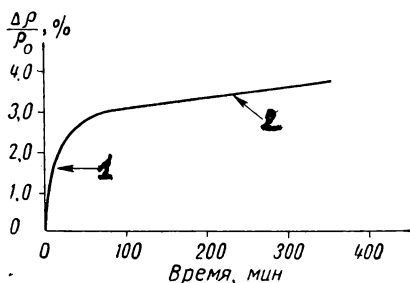


Рис. 6. Относительное изменение удельного сопротивления закаленного сплава Al + 1,9% Cu в процессе старения при 20°С [35]

Второй аномалией в изменении удельного электрического сопротивления закаленного Al — Cu-сплава является увеличение сопротивления при низких температурах старения. Этот эффект Мотт [43] объяснил критическим рассеянием очень малыми зонами, а Гейслер [20] и Файн [44] соответственно искажениями вокруг когерентных с матрицей зон и дислокациями на поверхностях раздела. Недавно обнаруженное подобное увеличение удельного электрического сопротивления в сплавах Al — Ag и Al — Zn, по-видимому, не может быть объяснено двумя последними предположениями, в то же время в неко-

торых случаях экспериментальные данные подтверждают теорию Мотта (см. 3.4).

Де Сорбо и др. [35] исследовали влияние ступенчатой заковки¹, возврата² и холодной деформации на скорость образования скоплений. Прерывание заковки на несколько секунд при температуре примерно 200°С или возврат при 200°С заметно уменьшают скорость образования скоплений при комнатной температуре. Холодная деформация при низких температурах не влияет на изменение сопротивления закаленных образцов Al—Cu-сплава, однако она увеличивает скорость образования скоплений в образцах, подвергнутых ступенчатой заковке (рис. 7). Де Сорбо и др. нашли, что холодная деформация влияет на скорость выделения тепла в закаленных образцах; они объяснили это меньшей скоростью заковки более толстых образцов. (Пракаш и Энтвайстл [45] показали, что скорость старения заметно уменьшается с увеличением размеров образца).

Другая особенность кривых сопротивления была названа «медленной реакцией». Это хорошо иллюстрируется рис. 6. Хотя скорость изменения сопротивления приблизительно через 1 ч после начала старения заметно уменьшается, сопротивление при комнатной температуре продолжает увеличиваться в течение нескольких дней. Скорость изменения при длительной выдержке соответствует коэффициенту диффузии порядка 10^{-18} см²/сек. Эта величина все еще значительно выше нормальной скорости диффузии меди в алюминии при комнатной температуре. Тёрн-

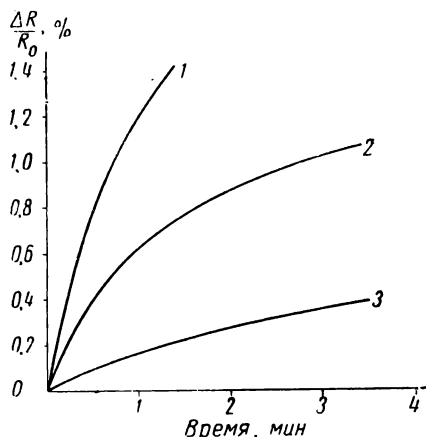


Рис. 7. Зависимость относительного изменения удельного электросопротивления сплавов Al + 1,9% Cu от времени старения при 0°С [35]:

1 — после прямой заковки до 0°С; 2 — после ступенчатой заковки до 200°С, 10 сек, и затем заковки до 0°С и пластической деформации; 3 — то же, что и 2, но без пластической деформации

¹ Ступенчатая заковка заключается в заковке образца от некоторой температуры T_H до какой-то промежуточной температуры, выдержке при этой температуре в течение короткого времени и в последующей заковке до комнатной температуры.

² Возврат заключается в нагреве закаленного и подвергнутого старению образца в течение короткого времени до температуры, лежащей ниже линии растворимости, с последующей повторной заковкой до комнатной температуры; в некоторых сплавах это приводит к растворению зон Гинье—Престона и падению прочности до значений, соответствующих первоначальной заковке.

балл и Кормиа [46] показали, что эта реакция характеризуется энергией активации 1,02 эв и что медленную реакцию можно предотвратить ступенчатой закалкой. Если предположить, что закаленные вакансии ответственны за высокую начальную скорость образования скоплений, то протекающая «медленная реакция» показывает, что для падения концентрации вакансий в сплаве до своего равновесного значения требуется длительное время (см. 3.3).

Алюминий — серебро. Для быстрозакаленных сплавов Al — Ag обнаружены столь же высокие скорости образования

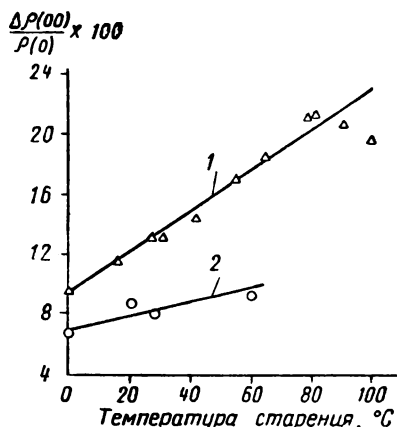


Рис. 8. Относительное изменение удельного электросопротивления в зависимости от температуры старения для сплава Al + 3,0% Ag после гомогенизации при 550°С: 1 — гомогенизация → температура старения; 2 — гомогенизация → -45°С → температура старения

скоплений, как и для сплавов Al — Cu; так, Тёрнбалл и Трифтис [47] показали, что начальная скорость старения при -45°С соответствует коэффициенту диффузии, в 10^{15} раз большему ожидаемого на основе экстраполяции данных о высокотемпературной диффузии. Федериги и Пассари [48] показали, что в сплавах Al — Ag наблюдается небольшое увеличение сопротивления в начале процесса образования скоплений, однако этот эффект ясно выражен лишь в разбавленных или концентрированных сплавах, закаленных от низкой T_H . Исчезновение этого эффекта при высоких T_H , по-видимому, объясняется большой скоростью образования скоплений или образованием их в процессе закалки.

Изменение электросопротивления закаленных сплавов Al — Ag чрезвычайно чувствительно к T_H , T_A и скорости закалки. Так, Борелиус и Ларрсон [49, 50] получили значения сопротивления, вдвое меньшие ожидаемых для пересыщенного твердого раствора, а Тёрнбалл, Розенбаум и Трифтис [21] при больших скоростях закалки — на 20—25% меньшие ожидаемых.

Из рис. 8 следует, что окончательное изменение сопротивления зависит от температуры T_A , если образец закаливается непосредственно до этой температуры, и лишь незначительно зависит от T_A , если образец сначала закаливается до -45°С [21]. Это свидетельствует о том, что конечная структура сплава определяется в основном начальными стадиями старения; итак, общая степень сегрегации и размеры скоплений оказываются

наибольшими при высоких температурах старения или медленной закалке (когда старение начинается во время закалки).

Тёрнбалл и др. [21] рассмотрели эти результаты, предположив, что процесс образования скоплений, определяется начальной концентрацией вакансий и средней продолжительностью жизни вакансий. Было выведено уравнение, определяющее число атомов n в наибольшем скоплении, которое может образоваться в течение периода полураспада вакансий:

$$n = f[c(T_H)]^{3/2} \left(\frac{L_v}{b} \right), \quad (3.3)$$

где f и c — соответственно концентрации растворенных атомов и вакансий; L_v — среднее расстояние между ловушками вакансий; b — атомный диаметр.

Это уравнение дает значение $n \approx 10$ для 1%-ного сплава, закаленного от 550°C и подвергшегося старению при комнатной температуре, что хорошо согласуется со значением $n \approx 7$, полученным Веббом [51] методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Из уравнения (3.3) следует также, что размер скопления будет возрастать с ростом T_A вследствие увеличения L_v при меньших пересыщениях вакансиями. Тёрнбалл и др. [21] на основании своих результатов сделали вывод, что окончательные размеры скоплений в сплавах Al — Ag ограничены скорее из кинетических, чем термодинамических соображений. Таким образом то, что размеры скоплений не достигают величины в 1 мкм, обусловлено малой величиной коэффициента диффузии, непрерывно убывающего по мере старения, а в дальнейшем и зарождением выделений промежуточной фазы γ' . Этот вывод подтверждается результатами электронномикроскопического исследования [52], которые показывают, что в некоторых участках кристаллов, подвергнутых длительному старению (см. рис. 36), наблюдаются большие зоны Гинье — Престона (диаметром 200 Å).

Второй важный вывод касается зарождения скоплений. Тёрнбалл [42] показал, что кинетика образования скоплений подчиняется следующему закону:

$$\alpha_t = 1 - \left(\frac{1}{1 + bt} \right)^{1/3}, \quad (3.4)$$

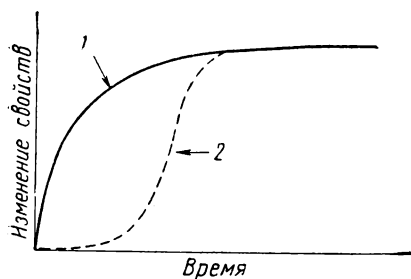
где α_t — относительная часть скоплений, образование которых завершилось к моменту времени t ;

b — константа, содержащая коэффициент диффузии растворенных атомов.

Это уравнение можно сравнить с обычным уравнением для зарождения и роста выделений при фазовом превращении:

$$\alpha_t = 1 - \exp(-b't^m). \quad (3.5)$$

Эти два уравнения графически представлены на рис. 9 (измерения удельного сопротивления закаленных алюминиевых сплавов дают кривую, подобную изображенной сплошной линией); можно видеть что энергетический барьер при зарождении скоплений отсутствует, так как скорость их образования непрерывно убывает. Тёрнбалл [42] предположил, что кинетику образования скоплений можно объяснить, если принять, что критический размер зародышей скопления порядка одного атомного диаметра. Тогда эффективный барьер при зарождении будет отсутствовать и процесс будет заключаться в конкурирующем росте этих скоплений. В этом случае скорость роста скопления должна определяться выражением [53]:



$$\frac{dr}{dt} \propto \frac{1}{r^2}, \quad (3.6)$$

где r — радиус скопления. Из этого соотношения может быть получено уравнение (3.4).

Рис. 9. Графическое сравнение уравнений (3.4) и (3.5):
1 — простой рост; 2 — зарождение и рост

В сплавах Al — Ag наблюдаются также высокотемпературные реакции (см. рис. 4). Тёрнбалл и др. [21] нашли энергии активации $(2,4 \pm 0,24) \cdot 10^{-19}$ Дж ($1,5 \pm 0,15$ эв) для реакции, протекающей в интервале $80-120^\circ\text{C}$ и $(1,6 \pm 0,16) \cdot 10^{-19}$ Дж ($1,0 \pm 0,1$ эв) для реакции в интервале $120-170^\circ\text{C}$. Энергия активации для нормальной диффузии серебра в алюминии составляет $(2,4 \pm 0,16) \cdot 10^{-19}$ Дж ($1,5 \pm 0,1$ эв) [54]. Эти процессы, по-видимому, аналогичны медленной реакции в сплаве Al — Cu; вероятно, они связаны с необычной формой метастабильной двухфазной области в этих сплавах (раздел 9).

Кёстлер и Кнёдлер [55], а также Кёстер и Шуле [56] исследовали изменение удельного электросопротивления сплавов Al — Ag в ходе непрерывного нагрева. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, представленными на рис. 4, если учесть различие в условиях эксперимента. Кёстер и Кнёдлер [55] исследовали также некоторые сплавы с более высокой концентрацией Ag и обнаружили значительное увеличение сопротивления вблизи 200°C — наиболее сильное в сплаве, предварительно подвергнутом старению в течение 10 ч при 150°C . Это может быть объяснено частичным растворением скоплений (раздел 9).

Алюминий — цинк. Пансери и Федериги [57] провели тщательное исследование образования скоплений в сплаве алюминия с 4,5% цинка. Они установили, что начальное удельное

электросопротивление, измеренное непосредственно после за-
калки, превышало значение, ожидавшееся для пересыщенного
твердого раствора. Поскольку величина этого расхождения воз-
растала с ростом T_H и убывала с ростом скорости закалки,
этот эффект был объяснен образованием скоплений атомов
цинка во время закалки. При старении сопротивление сначала

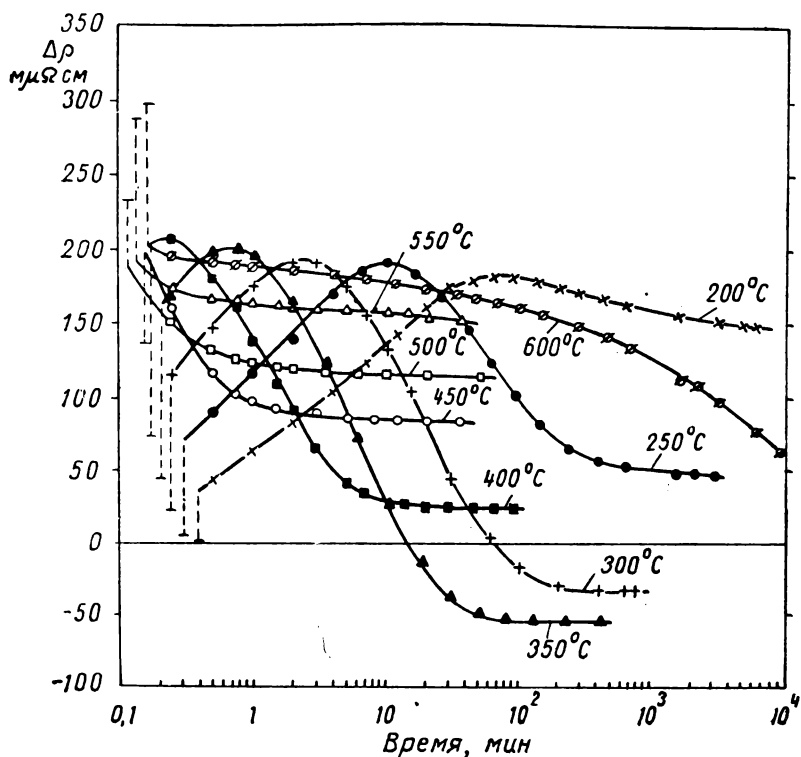


Рис. 10. Изменение удельного электросопротивления образцов сплава Al + 4,5% Zn в зависимости от времени старения при 40°С после закалки с указанных температур. Короткие горизонтальные линии показывают начальное удельное сопротивление образцов после закалки

возрастало, а затем убывало, стремясь к некоторому постоянному значению, зависевшему от T_H (рис. 10) [57]. Промежутком времени от начала старения до того момента, когда электросопротивление достигало максимального значения, был меньше для больших T_H и больших T_A , как и следовало ожидать, если процесс образования скоплений обусловлен диффузией вакансий. Это значение почти не зависело от T_H и значительно зависело от T_A , возрастая при уменьшении T_A . Для объяснения

этих результатов Пансери и Федериги [57] предположили, что электросопротивление достигает максимума, когда средний диаметр зоны возрастает до некоторого критического значения, которое не зависит от температуры старения. Максимальная величина сопротивления при этом пропорциональна числу зон N_z , причем N_z определяется только температурой T_A и оказывается больше при низких значениях T_A . Пансери и Федериги предположили, что этот важный вывод справедлив также и для сплавов Al—Cu и Al—Ag, хотя для окончательного доказательства этого экспериментальных данных пока недостаточно.

Обнаруженная зависимость N_z от T_A может быть объяснена различными способами, однако Пансери и Федериги считают наиболее вероятным предположение, что от T_A зависит начальное число зон и что это число остается с течением времени постоянным или убывает по одному и тому же закону при различных температурах. Согласно этому предположению должен существовать энергетический барьер для зарождения скоплений, так как в этом случае число зародышей зависит от пересыщения. Однако, как было показано, эффективный барьер для зарождения скоплений в сплавах Al—Ag отсутствует, в то же время форма кривых скорости выделения в сплавах Al—Zn подобна форме соответствующих кривых в сплавах Al—Ag и, следовательно (S-образная форма некоторых кривых на рис. 10 обусловлена логарифмическим масштабом по оси времени), это объяснение, по-видимому, не может быть принято.

В разделе 5 мы рассмотрим теорию Герольда [58—60], согласно которой степень расслоения какого-либо сплава, содержащего скопления или зоны, определяется просто положением границы метастабильной области нерастворимости на диаграмме равновесия. Интересно, что результаты Пансери и Федериги [57] легко могут быть объяснены на основании этой теории. Растворимость цинка в алюминии при низких температурах изменяется довольно быстро, и фазовая граница для 4,5%-ного сплава¹ проходит вблизи 180°С. Пансери и Федериги экстраполировали кривую зависимости N_z от T_A и нашли, что при 94°С $N_z = 0$. Следовательно, эта температура представляет собой предел растворимости для скоплений цинка в отличие от элемента цинка и соответствует границе метастабильной двухфазной области. Пересыщение цинком, а следовательно, и число атомов цинка, образующих сегрегации, будет мало в интервале температур от 50 до 80°С, однако при уменьшении температуры оно возрастает. Поэтому, если принять предложенную Тёрнбаллом [42] модель образования скоплений в результате их конкурирующего роста и предположить, что сопротивление является функцией

¹ Составы сплавов в данной монографии, если это не оговорено особо, даются в атомных процентах.

степени сегрегации сплава, а следовательно, и числа зон, то можно ожидать, что величина максимального удельного сопротивления будет мала при больших T_A и велика при низких T_A . Подобное же объяснение применимо и к сплавам $Al - Cu$ и $Al - Ag$, однако в этом случае эффект будет гораздо меньше вследствие довольно пологой формы кривых растворимости. Тем же самым объясняются любопытные эффекты при циклическом нагреве, обнаруженные Тёрнбаллом и др. [21] и Пансери и Федериги [57], которые заключаются в том, что удельное электросопротивление падает во время старения при высокой температуре, но при дальнейшем старении при меньшей температуре опять повышается. В этом эксперименте просто изменяется степень пересыщения сплава и поэтому скопления сначала растут, а затем растворяются.

Пансери и Федериги [57], изучая длительное изотермическое старение, нашли, что конечное значение удельного сопротивления зависит лишь от кинетики процесса образования скоплений (см. рис. 10). При возрастании T_H вплоть до $350^\circ C$ конечное значение удельного сопротивления падает — это свидетельствует о том, что конечные размеры скоплений при этом возрастают вследствие увеличения концентрации вакансий, облегчающих диффузию. При больших значениях T_H концентрация закаленных вакансий достаточна для зарождения новых ловушек (пустоты или дислокационные петли). Следовательно, продолжительность жизни вакансий резко уменьшается, то же происходит с общим потоком вакансий. Поэтому окончательные размеры скоплений, достигаемые после восстановления концентрации вакансий до равновесного значения, оказываются меньше, чем в сплавах, закаленных с более низких температур.

Эти результаты качественно совпадают с результатами Герольда и Швайцера [60] (раздел 5), а также Графа [61], который произвел измерения твердости и показал, что максимальная скорость твердения наблюдается после закалки приблизительно от $400^\circ C$. Граф объяснил полученные им результаты исчезновением вакансий во время закалки с высокой T_H , однако интерпретация Пансери и Федериги представляется более убедительной, так как трудно понять, почему начальная концентрация вакансий может быть ниже после закалки от $600^\circ C$, чем от $400^\circ C$. На кривых, представленных на рис. 10, соответствующих температурам 600 и $550^\circ C$, имеется участок, напоминающий «медленную реакцию», однако детально это обстоятельство еще не исследовано.

Алюминий — магний. Начальные изменения удельного сопротивления закаленных сплавов алюминия с магнием были исследованы Пансери и др. [62], а также Федериги [63]. Эксперименты, выполненные первой группой авторов, были ограничены пересыщенными сплавами. Результаты, полученные ими, свидетельствуют о том, что отжиг вакансий в интервале температур $80 - 120^\circ C$

протекает одностадийно в отличие от чистого Al, для которого характерны две стадии — I и II. Это обстоятельство было объяснено тем, что энергия связи между атомами магния и вакансиями снижает подвижность вакансий при комнатной температуре. Однако, так как Вествуд и Брум [63] показали, что эта подвижность достаточна для того, чтобы вызвать значительные эффекты деформационного старения при комнатной температуре, Пансери и др. предположили, что в процессе отжига после закалки в основном происходит аннигиляция пар из атома магния и вакансий, а не движение вакансий.

В одной из последних работ Федериги¹, по изучению пересыщенных сплавов алюминий — магний, было показано, что на начальных стадиях старения наблюдается увеличение удельного электросопротивления, свидетельствующее о том, что в этом сплаве также имеются скопления. Максимальное удельное сопротивление возрастает при убывании T_A так же, как и в случае сплавов алюминий — цинк. Наличие атомных скоплений в сплавах алюминий — магний пока не удалось обнаружить методами рентгеноструктурного анализа или электронной микроскопии, однако для обоих методов экспериментальные условия чрезвычайно неблагоприятны вследствие близости атомных номеров алюминия и магния.

Алюминий — кремний. Розенбаум и Тёрнбалл [64] исследовали свойства сплава Al + 1% Si. В процессе старения при низких температурах (—30° до 40° C) изменения удельного сопротивления не было обнаружено, в то время как при более высоких температурах наблюдалось непрерывное уменьшение его. Авторы предположили, что подобное поведение, отличное от наблюдавшегося во всех рассмотренных до сих пор сплавах, свидетельствует о том, что в этом сплаве скоплений атомов кремния не образуется.

Алюминий — магний — кремний. Результаты исследования, полученные Федериги [73] для сплавов этой системы, показывают, что на кривых удельного электросопротивления, так же как и в сплавах Al — Zn и Al — Mg, имеется максимум. Большой интерес представляет наличие четкого перехода между «быстрой» и «медленной» реакциями, при котором скорость изменения удельного электросопротивления изменяется на три порядка в течение 5 мин при 80° C.

Медь — бериллий. Для этого сплава на кривых удельного электросопротивления наблюдается ярко выраженный максимум при средних температурах старения (ниже 150° C) [20], величина которого выше чем для всех остальных сплавов. Обычно это связывается с образованием сильно искаженных зон Гинье — Престона. Данные по изменению удельного электросопротивления при низкотемпературном старении сплава отсутствуют.

¹ Неопубликованные данные.

3.3. Кинетика образования скоплений атомов

Ягодзинский и Лавес [65] впервые указали на то, что предложенная Гинье структура зон Гинье — Престона в сплавах Al — Si для своего образования требует такого коэффициента диффузии, который, по крайней мере, в 10^7 раз превосходит обычный коэффициент диффузии, полученный путем экстраполяции высокотемпературных измерений. Они высказали предположение, что модель Гинье неправильна, однако, как будет показано, в какой-то степени эта модель экспериментально подтверждается (раздел 5); в настоящее время принято считать, что коэффициент диффузии растворенных атомов в закаленных разбавленных сплавах аномально велик. Известны два основных объяснения этого эффекта: в одном из них предполагается, что диффузия происходит вдоль линий дислокаций, в другой — диффузия объясняется неравновесной концентрацией вакансий.

Дислокационный механизм был предложен Тёрнбаллом [40—42], который предположил, что диффузия вдоль дислокационной линии проходит быстрее, чем обычная диффузия в решетке и что ее энергия активации меньше. Однако стационарные дислокации могут оказывать лишь незначительное влияние на скорость образования зон, так как вблизи дислокации в кристалле находится слишком мало растворенных атомов. Тёрнбалл предположил, что дислокации во время старения перемещаются и при этом проходят через большой объем кристалла. Таким образом кинетика образования скоплений может быть объяснена, причем плотность дислокаций предполагается обычной, порядка 10^8 линий/см². Фишер и Холломон [69] предложили правдоподобное объяснение движения дислокаций во время старения — действующая сила при этом возникает вследствие уменьшения свободной энергии при образовании выделений. Таким образом, дислокационный механизм может дать разумное объяснение абсолютного значения аномального коэффициента диффузии, однако трудно понять, почему этот коэффициент должен быть столь чувствителен к скорости закалки, температуре гомогенизации, возврату и ступенчатой закалке и столь нечувствителен к холодной обработке перед старением. В дальнейшем эту теорию сменила теория избыточных вакансий; автором ее считают Зинера [37] и Зейтца [38], однако именно Федериги [39], а также Де Сорбо, Трифтис и Тёрнбалл [35] развили эту теорию так, что с ее помощью стало возможно объяснить большинство экспериментальных фактов, относящихся к кинетике образования скоплений. Коэффициент диффузии меди в алюминии представлен выражением

$$D_{Cu} = A \exp - \left(\frac{E_F + E_m}{kT} \right), \quad (3.7)$$

где E_F и E_m — энергии активации соответственно для образования и миграции вакансий; A — константа.

При 20°C , при $E_F + E_M = 2,25 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ (1,4 эв) (табл. 3. 1), получим $D_{\text{Cu}} \approx (10^{-24} \text{ см}^2/\text{сек})$. Экспериментально коэффициент диффузии можно оценить лишь приблизительно, так как размеры и расстояния между первоначальными скоплениями точно не известны. Де Сорбо и др. [35] получили значение D_{Cu} ($10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}$), приняв, что атомы меди при образовании скопления перемещаются на три — четыре атомных диаметра. Таким образом, расхождение между экспериментальными и теоретическими данными составляет $\sim 10^8$. Согласно теории избыточных вакансий это расхождение объясняется тем, что диффузия определяется концентрацией вакансий, равновесной при температуре T_H , а не T_A . Таким образом,

$$D_{\text{Cu}} = A \exp \left(-\frac{E_M}{kT_A} \right) \exp \left(-\frac{E_F}{kT_H} \right). \quad (3.8)$$

Вторая экспонента постоянна на начальных стадиях старения, однако по мере аннигиляции вакансий на ловушках она убывает. Принимая $E_F = 1,22 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ (0,76 эв) и $E_M = 0,93 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ (0,58 эв) (см. табл. 3.1); $T_H = 550^\circ \text{C}$ и $T_A = 20^\circ \text{C}$, получим $D_{\text{Cu}} \approx 5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{сек}$ ($5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}$), что хорошо согласуется со значением, оцененным из экспериментальных данных.

Уравнения (3. 7) и (3. 8) показывают, что расхождение между теоретическим и измеренным коэффициентами диффузии должно зависеть от T_A . При 20°C это расхождение составляет $\sim 10^8$. Оценка его для сплава Al — Ag равна 10^{15} и для сплава Al — Cu — 10^{17} (при -45°C) [21]. Эта теория также объясняет, почему скорость закалки значительно влияет на кинетику образования скоплений. Если закалка проводится «медленно», некоторые вакансии успевают в процессе закалки мигрировать к ловушкам, при этом оставшаяся концентрация вакансий будет соответствовать уже не T_H , а несколько меньшей температуре. Из уравнения (3. 8) следует, что процесс образования скоплений должен определяться энергией активации E_M для миграции вакансий. Измеренные энергии активации обычно несколько меньше E_M для чистого алюминия (табл. 3. 1а); это можно объяснить влиянием энергии связи между вакансиями и растворенными атомами [70].

Некоторые количественные результаты, подтверждающие теорию избыточных вакансий, были получены Силкок [71], которая рентгеновским методом определила скорость образования зон Гинье — Престона в сплавах Al — Cu после закалки от различных температур. В случае закалки образцов от температуры ниже границы растворимости проводили предварительную гомогенизацию при 525°C , затем закалку в воду, кратковременную термообработку при низкой температуре и окончательную закалку. Подобная обработка позволила получить различные начальные концентрации вакансий, тогда как количество выделений θ' -фазы

Таблица 3.1

Энергия активации, полученная из измерений удельного электрического сопротивления алюминия и его сплавов

Металл или сплав	T_H , °C	Энергия активации, $\times 10^{-19}$ дж (эв)				Литературный источник
		E_F^{*1}	E_M^{*2}	E_D^{*3}	E_S^{*4}	
Al	360—530	$1,22 \pm 0,06$ ($0,76 \pm 0,04$)	$0,70 \pm 0,05$ ($0,44 \pm 0,03$)	$2,08 \pm 0,11$ ($1,30 \pm 0,07$)	—	[25]
	360—530	—	$0,59 \pm 0,06$ ($0,37 \pm 0,45$)	—	—	[25]
	360—600	$1,22 \pm 0,05$ ($0,76 \pm 0,03$)	—	—	—	[25]
	600	$0,93 \pm 0,05$ ($0,58 \pm 0,03$)	—	—	—	[25]
	360—600	—	—	$2,14 \pm 0,10$ ($1,34 \pm 0,06$)	—	[26]
	360—600	—	—	$2,13 \pm 0,08$ ($1,33 \pm 0,05$)	—	[419]
Al + 1,9% Cu	260—330	$1,26 \pm 0,06$ ($0,79 \pm 0,04$)	$0,83 \pm 0,06$ ($0,52 \pm 0,04$)	$2,10 \pm 0,13$ ($1,31 \pm 0,08$)	—	[23]
	500 (медленная закалка)	—	$0,59 (0,37)$	—	—	[23]
	600 (закалка на воздухе)	—	$0,93 \pm 0,08$ ($0,58 \pm 0,05$)	—	—	[33, 34]
	550—570 (закалка до -45°)	—	$0,82 (0,51)$	—	—	[35]

Металл или сплав	$T_H, ^\circ\text{C}$	Энергия активации, $\times 10^{-19}$ дж (эв)				Литературный источник
		E_F^{*1}	E_M^{*2}	E_D^{*3}	E_S^{*4}	
Al + 2,0% Cu	550	—	$0,82 \pm 0,08$ ($0,51 \pm 0,05$)	—	—	[21]
Al + 1,3% Ag	550	—	—	—	$1,63 (1,02)$	[46]
Al + 2,5% Ag	550	—	$0,91 \pm 0,08$ ($0,57 \pm 0,05$)	—	—	[21]
Al + 2,5% Ag	550	—	$0,83 \pm 0,08$ ($0,52 \pm 0,05$)	—	—	[21]
Al + 8,5% Ag	550	—	$0,78 \pm 0,08$ ($0,49 \pm 0,05$)	—	$2,40 \pm 0,24$ ($1,5 \pm 0,15$) и $1,6 \pm 0,16$ ($1,0 \pm 0,1$)	[21]
Al + 2,5% Ag и Al + 8,5% Ag	550 (закалка до —45°)	—	$0,8 \pm 0,02$ ($0,5 \pm 0,1$)	—	—	[47]
Al + (0,64— 10)% Ag	500	—	—	—	$1,6 (1,0)$	[50]
Al + 3,6% Zn	300	—	$0,62 \pm 0,06$ ($0,39 \pm 0,04$)	—	—	[21]
Al + 4,5% Zn	300	$1,12 \pm 0,03$ ($0,7 \pm 0,02$)	$0,69 \pm 0,03$ ($0,43 \pm 0,02$)	$1,81 \pm 0,06$ ($1,13 \pm 0,04$)* ⁵	—	[57]

^{1*} E_F — энергия активации при образовании вакансий. ^{2*} E_M — энергия активации для миграции вакансии или растворенного атома.

^{3*} E_D — энергия активации для самодиффузии или диффузии растворенных атомов. ^{4*} E_S — энергия активации для «медленной реакции».

^{5*} Среднее арифметическое по нескольким измерениям.

Таблица 3.1а

Энергия активации для алюминия и его сплавов при различных экспериментах

Металл или сплав	Эксперимент	Энергия активации $\times 10^{-19}$ дж (эв)		Литера- турный источник
		E_F	E_D	
Al	Одновременные измерения параметра решетки и удельного электрического сопротивления	1,18—1,22 (0,74—0,76)	—	[24]
Al	Ядерный магнитный резонанс	—	$2,24 \pm 0,16$ ($1,4 \pm 0,1$)	[66]
Al	Диффузия	—	$2,29 \pm 0,13$ ($1,43 \pm 0,08$)	[67]
Al—Cu	»	—	$2,24 \pm 0,16$ ($1,4 \pm 0,1$)	[68]
Al—Ag	»	—	$2,4 \pm 0,16$ ($1,5 \pm 0,1$)	[54]
Al—Zn	»	—	$1,92 \pm 0,16$ ($1,2 \pm 0,1$)	[54]
Al—Zn	» Zn ⁶⁵	—	$2,05 \pm 0,05$ ($1,23 \pm 0,03$)	[418]

Примечание. За исключением специально оговоренных случаев, закалывающей средой служила вода при 0° С или комнатной температуре.

было ничтожно малым. Из табл. 3.2 видно, что экспериментальные коэффициенты диффузии, рассчитанные по среднему расстоянию смещения атома меди за время τ , в течение которого наполовину завершается процесс образования зон, очень хорошо согласуются с теоретическими значениями, вычисленными с помощью уравнения (3.8).

Таблица 3.2

Сравнение экспериментальных и теоретических коэффициентов диффузии [71]

Закалка		τ (сутки)	$\lg D_{Cu}, \text{см}^2/\text{сек}$	
конечная температура °С	среда		экспериментальный	теоретический
525	Вода	0,02	—16,6	—16,1
525	Ацетон	0,04	—16,9	—
300	Вода	0,9	—18,3	—18,1
260	»	2,4	—18,7	—18,5
240	»	9,0	—19,3	—19,0
200	»	444,0	—21,0	—19,4
130	Воздух	$8 \cdot 10^6$	—24,2	—20,4

Теория избыточных вакансий полностью объясняет наблюдаемую скорость образования скоплений и энергию активации. Из этой теории следует, что скорость образования скоплений должна уменьшаться, когда концентрация вакансий убывает от значения $\exp(-E_F/kT_H)$ до равновесного значения $\exp(-E_F/kT_A)$, поскольку избыточные вакансии аннигилируют на поверхности, границах зерен и других ловушках.

Так как для чистого алюминия при комнатной температуре [26] равновесие достигается приблизительно в течение получаса, то можно предположить, что коэффициент диффузии в разбавленных алюминиевых сплавах будет убывать до 10^{-24} см²/сек приблизительно за такое же время. Однако в действительности коэффициент диффузии за короткое время убывает до $\sim 10^{-18}$ см²/сек и остается вблизи этого значения при комнатной температуре в течение месяцев [21, 46]. Таким образом, образование скоплений происходит гораздо быстрее, чем это ожидалось; именно этот эффект ответствен в основном за образование скоплений, названных зонами Гинье — Престона, которые обнаруживают с помощью дифракции рентгеновских лучей и электронной микроскопии. Длительный процесс выделения был назван «медленной реакцией» [21]. Наиболее четко она выражена в сплавах Al — Cu (см. рис. 6) и Al — Mg — Si, но может также быть обнаружена в сплаве Al — Zn [57], а при более высоких температурах и в сплаве Al — Ag [21]. В сплавах Al — Cu эта реакция протекает с энергией активации примерно $1,63 \cdot 10^{-19}$ Дж ($\sim 1,02$ эв).

Далее необходимо выяснить причину, почему концентрация вакансий остается намного выше равновесного значения в течение длительного периода при наличии многих вакансионных ловушек, таких как дислокационные петли (см. 4. 2). На основании приведенных выше соображений нельзя считать, что диффузия протекает вдоль линий дислокаций. Кроме того, естественно предположить, что вакансионные ловушки сохраняют свою эффективность при небольших пересыщениях вакансиями (это несомненно характерно для чистых металлов, закаленных от низких температур). Рассмотрим теперь две теории медленной реакции, предложенные Хартом [72] и Тёрнбаллом и др. [21].

Харт выдвинул предположение, что скопления и зоны захватывают вакансии из-за наличия энергии связи между вакансиями и растворенными атомами. Эта энергия (табл. 3. 1), по-видимому, может быть обусловлена снятием искажений или электрическим взаимодействием. Если скопления и зоны содержат заметную объемную долю вакансий, то они могут быть относительно подвижными и мигрировать подобно амебам; при этом они будут расти в результате поглощения меньших скоплений или отдельных атомов меди. Энергию активации для миграции можно представить как сумму энергии активации для миграции вакансий и энергии связи вакансии и скопления; эта величина будет по-

рядка 1 эв, если энергия связи составляет примерно $0,64 \cdot 10^{-19}$ дж ($\sim 0,4$ эв). Федериги и Томас [73] несколько видоизменили механизм, предложенный Хартом; согласно их мнению зоны остаются неподвижными, однако способны поглощать и испускать вакансии. Эти зоны характеризуются энергией связи с вакансиями E_B . Если E_B мала (Al — Ag и Al — Zn), то зоны являются плоскими ловушками вакансий и «медленная реакция» не должна осуществляться. Если E_B велика (Al — Cu и Al — Mg — Si), то концентрация вакансий в зонах высока; медленная реакция должна проходить при комнатной температуре в течение нескольких недель. Экспериментальных данных пока недостаточно, чтобы можно было сделать выбор между вариантом Харта и вторым вариантом, однако некоторые данные свидетельствуют о том, что концентрация вакансий в зонах высока [74, 75].

Тёрнбалл и др. [21] объяснили медленную реакцию присутствием очень малых дефектов вакансионного типа, подобных дислокационным кольцам или порам. В этом случае равновесная концентрация вакансий в матрице должна быть больше соответствующего значения для хорошо отожженного кристалла в $\exp \frac{\gamma v}{rkT}$ раз, где γ — поверхностное натяжение; v — атомный объем; r — радиус дефекта.

Экспериментальную скорость диффузии можно объяснить, если принять $r \approx 20 \text{ \AA}$. Эта величина намного меньше диаметра петель, наблюдаемых с помощью электронного микроскопа, однако было показано (см. 3.2), что некоторые данные доказывают присутствие в закаленном алюминии и дислокационных петель и небольших пор [33, 34]. То же может происходить и в сплавах. Энергия активации медленной реакции при этой модели должна быть $\sim (E_D - \gamma v/r)$, т. е. составлять приблизительно $1,6 \cdot 10^{-19}$ дж (1 эв) для $r \approx 20 \text{ \AA}$.

Экспериментальных данных по исследованию медленной реакции настолько мало, что они не могут подтвердить качественно ни одну из этих моделей. Установлено лишь, что в алюминиевых сплавах, подвергнутых старению при низких температурах в течение короткого времени, неравновесные вакансии присутствуют либо в виде небольших пор в матрице, либо внутри зон. Это оказывает значительное влияние на процесс деформации этих сплавов, так как при движении дислокации вакансии в сплаве могут перераспределяться и вызывать старение во время деформации (раздел 11).

В заключение рассмотрим влияние возврата, ступенчатой закалки и холодной обработки на кинетику старения. Если процесс закалки сплава прерывается с выдержкой при температуре 200°C приблизительно в течение минуты, то при этой температуре заметного процесса распада не наблюдается, однако скорость образования скоплений при последующей закалке до 0°C ока-

зывается в несколько сот раз меньше, чем в случае непосредственной закалки до 0°C (см. рис. 7). Влияние возврата еще больше и скорость образования скоплений может быть уменьшена приблизительно в 2000 раз. В обоих случаях обработка при 200°C позволяет вакансиям мигрировать к ловушкам при такой температуре, когда зоны неустойчивы и поэтому эти вакансии «теряются» для процесса образования скоплений, который происходит после повторного старения при комнатной температуре. Без дополнительных экспериментальных данных трудно объяснить различие в кинетике при ступенчатой закалке и возврате.

Основное влияние холодной деформации на старение будет рассмотрено в разделе 8; здесь мы коснемся лишь влияния на начальную скорость образования скоплений. Тёрнбалл и др. [21] показали, что небольшая холодная деформация оказывает слабое влияние на скорость образования скоплений в образцах, быстро закаленных до 0°C , однако для образцов, закалка которых была прервана при 200°C , это влияние оказывается значительным (рис. 7). При этом скорость образования скоплений почти столь же велика, как и при непосредственной закалке. Степень холодной деформации в этих экспериментах неизвестна, однако маловероятно, что такое сильное влияние может быть обусловлено вакансиями, создаваемыми взаимодействием дислокаций; эти результаты являются дополнительным свидетельством того, что после ступенчатой закалки некоторые вакансии могут быть лишь временно захвачены небольшими скоплениями, которые можно разрушить пластической деформацией.

3.4. Максимум удельного электросопротивления

Относительно причин аномального возрастания удельного электросопротивления, наблюдавшегося при распаде различных пересыщенных сплавов, было высказано много предположений.

Пансери и Федериги [57] высказали мысль, что максимум удельного сопротивления соответствует определенному состоянию сплава, не зависящему от T_H и T_A . Если это действительно так, то по положению и величине этого максимума можно сделать важные выводы относительно структуры сплава.

Были предложены три теории максимума удельного электросопротивления: Моттом [43], Гайслером [20] и Файном [44]. Мотт предположил, что максимум наблюдается при критических размерах скоплений, равных длине волны электронов проводимости на поверхности Ферми, так как скопление при этом вызывает сильное рассеяние. Эту идею развил Матиасс [76], показавший, что с помощью этой теории можно полуколичественно объяснить изменение сопротивления сплава $\text{Al} - \text{Cu}$. Критические размеры скопления составляют порядок нескольких атомных диаметров.

По мнению Гайслера [20], с помощью этой теории можно объяснить появление максимума электросопротивления только при

очень коротких выдержках при старении. Гайслер, исследовавший сплав $\text{Al} - \text{Ag}$, не выявил ранних пиков, однако был найден небольшой максимум при длительных выдержках старения, что соответствовало переходу зон Гинье — Престона в γ' -фазу. Гайслер предположил, что пик обусловлен искажениями вокруг когерентных выделений. Эти искажения наблюдались в сплавах $\text{Al} - \text{Cu}$ только при образовании зон Гинье — Престона, а в сплавах $\text{Al} - \text{Ag}$ при появлении выделений γ' -фазы. Однако Федериги и Пассари [48] показали, что небольшой пик удельного электросопротивления все же имеется в сплаве $\text{Al} - \text{Ag}$ на стадии образования зон Гинье — Престона, а Никлсон и Наттинг [52] не обнаружили искажений вблизи когерентных выделений γ' -фазы (см. раздел 4.3). Наличие пика, обнаруженного Гайслером, можно объяснить начальной формой и распределением γ' -выделений, которые имеют вид больших тонких пластин с плотно упакованной гексагональной решеткой; можно ожидать, что на начальной стадии это приведет к большому возрастанию удельного электросопротивления.

Файн [44] предположил, что возрастание удельного электросопротивления $\text{Al} - \text{Cu}$ -сплавов может быть обусловлено наличием большого числа дислокаций вокруг зон Гинье — Престона, связанных с различием атомных диаметров алюминия и меди. Однако максимумы удельного электросопротивления наблюдались и в $\text{Al} - \text{Ag}$ и $\text{Al} - \text{Zn}$ -сплавах, когда зоны Гинье — Престона имели лишь незначительное несоответствие с матрицей и, следовательно, это предположение не может служить общим объяснением.

Так как максимум удельного электросопротивления наблюдается в сплавах с зонами, имеющими форму сфер, пластин [21, 35] и иголок и не зависит от величины искажений, возникающих при когерентности между зоной и матрицей, то логично предположить, что этот максимум обусловлен в основном небольшими размерами зон. Поэтому теория Мотта, объясняющая максимум критическим размером зон, равным длине волны электронов проводимости, представляется наиболее правдоподобной; ее также подтверждают Герман и Коэн [78]. Они исследовали сплав $\text{Al} + 5,3\% \text{ Zn}$ после старения при двух температурах и измерили размеры зон при максимальном удельном электрическом сопротивлении методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Во всех случаях средний диаметр зоны был равен 10 \AA , что хорошо согласуется с теоретическим значением ($\sim 7 \text{ \AA}$), полученным с помощью уравнения Матиаса. Интересно также отметить, что в превращениях типа порядок — беспорядок, когда сплав охлаждается несколько ниже критической температуры [78], иногда наблюдается аномальный максимум удельного электросопротивления. Это также может быть обусловлено рассеянием на небольших зародышах упорядоченной структуры.

Теория Мотта еще не достигла такого уровня, чтобы с ее помощью можно было объяснить большой эффект в сплавах $\text{Al} - \text{Cu}$ и $\text{Cu} - \text{Fe}$ и довольно слабый эффект в сплаве $\text{Al} - \text{Ag}$. В последнем случае, по-видимому, критический диаметр зон достигается уже во время закалки. Уокер и Гинье [79], а также Герольд [58, 59] показали, что образование зон в этом сплаве происходит при высоких температурах старения, а некоторые данные свидетельствуют о том, что атомы серебра распределяются определенным образом даже при температуре гомогенного твердого раствора [81]. Значительное и устойчивое увеличение удельного электросопротивления, обнаруженное в сплавах $\text{Al} - \text{Cu}$ и $\text{Cu} - \text{Fe}$, показывает, что на рассеивающую способность и критический размер зон влияют когерентные искажения, так как среди всех известных сплавов, образующих зоны, эти сплавы характеризуются наибольшим несоответствием между структурой матрицы и фазы выделения.

В заключение можно сказать, что появление максимума удельного электросопротивления пока окончательно объяснить нельзя, однако имеются серьезные основания считать, что он соответствует определенному, характерному для данного сплава, размеру зон. Поэтому данными по изменению сопротивления можно пользоваться для получения количественных выводов по кинетике и структуре сплава, как это сделали Пансери и Федериги [57] для сплава алюминия с 4,5% Zn .

3.5. Взаимосвязь между скоплениями атомов и зонами Гинье—Престона

Одной из наиболее интересных особенностей экспериментальных результатов по изменению удельного электросопротивления является то, что они позволяют получить информацию о самых ранних стадиях старения — при выдержках порядка нескольких минут после закалки. Раньше сведения получали лишь с помощью дифракции рентгеновских лучей, которая нечувствительна к начальным стадиям распада твердого раствора, но чрезвычайно полезна при изучении зон размером от 10 до 100 Å. С помощью рентгеновской дифракции можно установить присутствие зон Гинье — Престона, а измерением удельного электросопротивления обнаружить скопления атомов; возникает вопрос, являются ли эти структуры последовательными стадиями одного и того же процесса, или же это различные стадии распада. Предположение Герольда [58, 59] о существовании метастабильной области с зонной структурой в сплавах алюминия и результаты Коэна [77] определенно говорят о том, что различие между скоплениями и зонами заключается лишь в названии. Кроме того, Борелиус и Ларсон [49, 50] показали, что данные о кинетике процесса в сплавах $\text{Al} - \text{Ag}$, полученные Гинье [81, 82] из рентгеновских иссле-

дований, согласуются с их собственными измерениями удельного электросопротивления; Харди [83] с помощью измерений твердости рассчитал энергию активации образования зон в Al—Cu-сплаве, равную примерно $1,67 \cdot 10^{-19}$ Дж (1,04 эв), что хорошо согласуется с результатами Тёрнбалла и Кормиа [46] $1,63 \cdot 10^{-19}$ Дж (1,02 эв) для медленной реакции в этом сплаве.

Аналогичные данные получены на основании измерений других характеристик (например, таких как удельная теплоемкость и модуль упругости); в то же время нет никаких оснований считать, что существует разрыв непрерывности процесса при появлении зон.

Теперь перейдем к некоторым общим выводам относительно структурных изменений, происходящих в пересыщенных сплавах в процессе старения. Сплав во время закалки или непосредственно после нее распадается и растворенные атомы образуют небольшие скопления. По мере того, как эти скопления растут, на рентгеновской дифракционной картине появляются эффекты, характерные для зон Гинье—Престона. Если атомные объемы матрицы и фазы выделения не отличаются друг от друга, зоны имеют сферическую форму; при наличии разницы в атомных объемах зоны, а также по-видимому, и начальные скопления имеют форму пластин или стержней. Эффективный барьер зарождения этих сегрегаций отсутствует, так что процесс представляет собой конкурирующий рост скоплений, скорость которого определяется лишь потоком вакансий. Начальная стадия зарождения скоплений состоит в образовании пар вакансии—растворенный атом и характеризуется энергией активации, заметно меньшей E_m (энергия активации для миграции одной вакансии). Этим объясняется аномально высокая скорость диффузии. Конечные стадии характеризуются более значительной энергией активации, обычно около $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж (1 эв) для алюминиевых сплавов, что, однако, существенно ниже энергии активации для диффузии растворенных атомов [около $2,24 \cdot 10^{-19}$ Дж (1,4 эв)]. Таким образом, в решетке остается неравновесное число вакансий, которые могут быть связаны с зонами. Процессом, регулирующим диффузию, может быть миграция скоплений растворенных атомов и вакансий [72] или же эмиссия и поглощение вакансий зонами [73]. Большая часть избыточных вакансий, создаваемых закалкой, мигрирует к ловушкам и создает характерную дислокационную структуру (см. 4. 2). Хотя эти выводы основываются на результатах, относящихся к удельному электросопротивлению алюминиевых сплавов, однако имеются все основания считать, что они применимы и к другим системам сплавов замещения, в которых имеется тенденция к образованию зон.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1. Введение

Возросший за последнее время интерес к электронной металлографии объясняется в основном появлением нового метода исследования на просвет в электронном микроскопе [2, 3, 84—87] чрезвычайно тонких ($\sim 1000 \text{ \AA}$) пленок, полученных из массивного исходного материала. Это стало возможным при применении в современных электронных микроскопах электронного пучка с большой проникающей способностью (используя ускоряющее напряжение $\sim 100 \text{ кВ}$) и высокой интенсивности, обеспечиваемой системой двойных конденсорных линз. Метод тонких пленок позволяет полностью использовать высокую разрешающую способность современного микроскопа. По сравнению с методом реплик имеется ряд преимуществ, основные из которых заключаются в получении трехмерной картины микроструктуры и возможности легко наблюдать такие дефекты матрицы, как линии дислокаций, а также изучать их взаимодействие с выделениями; кроме того, можно получить картину электронной дифракции с небольших участков образца ($0,25 \text{ мкм}$).

Контраст, получаемый на электронной микрофотографии кристаллических пленок, является сложным [88—90]. Электронное изображение обычно не является истинным изображением, так как критерий Аббе [91] здесь не выполняется. Поскольку дифрагированные пучки обычно отрезаются апертурной диафрагмой, изображение формируется только электронным пучком нулевого порядка на нижней поверхности образца. Электроны сильно рассеиваются веществом и, если толщина образца превышает экстинкционное расстояние ξ_g , которое обычно имеет порядок нескольких сотен ангстрем [89], происходят многократные отражения. Таким образом, контраст, наблюдаемый в любом небольшом участке кристалла, зависит от относительных интенсивностей прошедшего и дифрагированного пучков, которые характеризуются тремя параметрами: расстоянием s сферы отражения от узла обратной решетки, соответствующего отражающим плоскостям ($s = 0$ соответствует положению брэгговского отражения),

толщиной кристалла t , экстинкционным расстоянием ξ_g . Параметр ξ'_g зависит от индексов отражающих плоскостей, атомного номера и кристаллической структуры образца. Эффективное расстояние экстинкции ξ'_g убывает при увеличении s $\xi'_g = \xi_g (1 + s^2)^{-\frac{1}{2}}$, в то же время s зависит от ориентировки образца относительно электронного пучка, так что на него оказывают влияние любые внутренние искажения в образце. Влияние этих параметров является основой дифракционного контраста электронномикроскопических изображений кристаллических пленок. Любые центры упругих искажений, подобные линиям дислокаций, влияя на интенсивность дифрагированного пучка и таким образом создают локальное изменение контраста электронного изображения; вторая фаза обычно наблюдается вследствие изменения ξ_g и s .

В целом, огромным преимуществом метода электронной микроскопии тонких пленок является тот факт, что с его помощью можно получить чрезвычайно детальную и непосредственную информацию. Напротив, данные, полученные с помощью рентгеновской дифракции и измерений физических свойств, являются по существу усредненными по объему кристалла. Это нужно учитывать при сравнении результатов, полученных различными методами.

4.2. Дефектная структура пересыщенного твердого раствора

В разделе 3 мы рассмотрели объяснение изменений удельного электрического сопротивления закаленных твердых растворов, основанное на движении растворенных атомов и вакансий. Мы пришли к выводу, что растворенные атомы сегрегируют с образованием небольших скоплений или зон Гинье — Престона, в то время как вакансии захватываются границами зерен, поверхностью, дислокационными линиями и дислокационными петлями, возникающими вследствие большого пресыщения вакансиями. Рассмотрим теперь дислокационную субструктуру, создаваемую аннигиляцией вакансий (ниже будет показано, что она оказывает существенное влияние на последующий процесс образования выделений).

Дефектную структуру, создаваемую закалкой, исследовали для алюминия и его сплавов, меди, серебра, золота, никеля и никелькобальтовых сплавов. Структура чистых металлов зависит от энергии дефектов упаковки в них; ее рассмотрим лишь вкратце. В случае алюминия наблюдаются призматические дислокационные петли диаметром около 500 \AA [30, 31], образующиеся при слиянии и сдвиге дисков вакансий; вид петель был предсказан Кульман-Вильсдорф [29]. Измеренная концентрация вакан-

сий — порядка 10^{-4} . Большинство петель располагается изолированно в плоскостях $\{111\}$, однако Вильсдорф и Кульман-Вильсдорф [31] показали, что часть петель лежит в плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$, встречаются также петли в виде пар. Последний эффект был объяснен слиянием пор, толщина которых превышает один атомный слой. Дислокации, создаваемые закалочными напряжениями, имеют неправильную форму и окружены участками, свободными от дислокационных петель. Это наводит на мысль, что такие дислокации при восходящем движении действуют как вакансионные ловушки. Подобным же образом, участки примыкающие к границам зерен, свободны от петель, так как большая часть границ является весьма эффективными ловушками вакансий. Ширина свободной от петель зоны вблизи дислокаций и границ зерен возрастает при уменьшении скорости закалки.

Структура закаленной меди [92] напоминает структуру закаленного алюминия, однако диаметр и число дислокационных петель в этом случае меньше, так что в некоторых случаях эти дефекты полностью не разрешаются. Энергия дефектов упаковки в никеле и алюминии одинаковы, однако в никеле было обнаружено лишь небольшое число призматических петель, тогда как другие дефекты найдены не были [92—94]. Возможно, что различие между микроструктурами никеля и алюминия обусловлено ферромагнитными эффектами [94].

Кульман-Вильсдорф [29] считает, что в закаленных металлах с низкой энергией дефектов упаковки должны образовываться петли сидячих дислокаций Франка, однако для золота было найдено, что сидячие дислокации Франка диссоциируют с образованием маленьких тетраэдров дефектов упаковки [95]. В случае закаленного серебра [93] наблюдаются и петли и тетраэдры. В закаленных меди и серебре были также обнаружены короткие ряды петель, обусловленные взаимодействием геликоидальных дислокаций.

Мадер, Зеегер и Симш [93, 94] исследовали влияние добавок кобальта на дефекты структуры закаленного никеля. Оказалось, что кобальт снижает энергию дефектов упаковки никеля так, что она приближается к нулю на фазовой границе (67% Co). В сплавах, богатых никелем, наблюдались призматические петли, а в сплавах, богатых кобальтом, — тетраэдры дефектов упаковки, причем переход между ними наблюдался при содержании кобальта примерно 50%. Как и для чистого никеля, концентрация дефектов всегда была намного меньше вычисленного значения.

В работах [52, 92, 96—101] было проведено детальное исследование закаленных пересыщенных алюминиевых сплавов. Установлено, что в разбавленных сплавах избыточные вакансии обычно выделяются в виде призматических дислокационных петель, тогда как в сплавах с высокой концентрацией легирующего элемента они образуют геликоидальные дислокации. Оба дефекта представлены на рис. 11. Томас и Велан [97] исследовали

образование геликоидальных дислокаций в закаленных сплавах. Вектор Бюргера геликоидальной дислокации параллелен ее оси, совпадающей с $\langle 110 \rangle$, если она образуется в результате

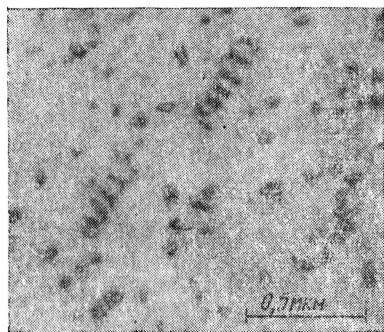


Рис. 11. Электронная микрофотография тонкой фольги сплава $\text{Al} + 4,4\% \text{Ag}$, закаленного в воде с 550°C . Видны геликоидальные дислокации и призматические дислокационные петли

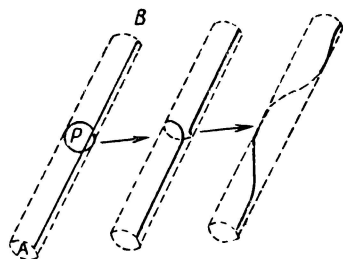


Рис. 12. Аннигиляция точечного дефекта P на винтовой дислокации с образованием геликоидальной дислокации (по-видимому, P соответствует различным точечным дефектам)

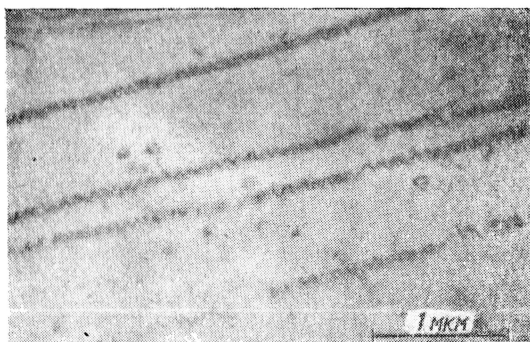


Рис. 13. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{Si}$, закаленного в воде с 540°C . Видны спиральные дислокации, лежащие в плоскости фольги, возникшие, вероятно, как чисто винтовые дислокации

поглощения вакансий на винтовой дислокации по способу, рассмотренному Зейтцем [102] и Коттреллом [28] (рис. 12). Геликоид фактически является равновесной формой любой дислокации, фиксированной в двух точках и подвергнутой напряжению при пересыщении вакансиями [103], однако большинство геликоидов (рис. 13), по-видимому, возникает из чисто винтовых дислока-

ций [97]. Как и следовало ожидать, шаг геликоида равен радиусу. Томас и Велан [97] предложили два механизма для объяснения большого числа винтовых дислокаций. Призматическая петля может удлиниться вдоль цилиндра, внутри которого происходит скольжение (рис. 14), и образовать две длинные дислокации почти чисто винтовой ориентации, которые затем пре-

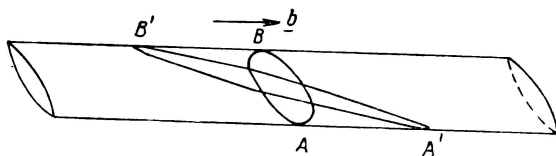


Рис. 14. Скольжение замкнутой призматической дислокационной петли, образованной в результате конденсации вакансий. При достаточном напряжении сдвига крайние участки A и B могут скользить в положения A' и B' . Большие участки соединяющих дислокаций имеют почти винтовую ориентацию и могут перейти в геликоиды противоположного вращения

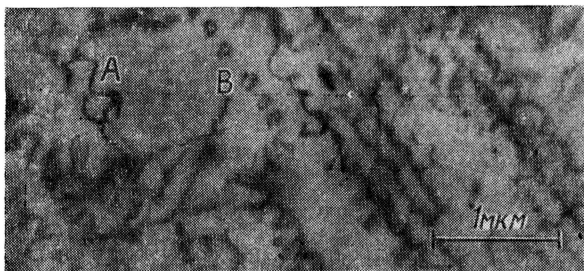


Рис. 15. Электронная микрофотография фольги сплава $Al + 1,7\% Cu$, закаленного в воде с $540^\circ C$ [97]. На участке A видны тесно расположенные геликоиды с противоположным направлением вращения, которые, по-видимому, образовались с помощью механизма, показанного на рис. 14; на участке B спирали в ряд дислокационных петель

вращаются в близко расположенные геликоиды противоположного направления. Эта особенность часто наблюдается на микрофотографиях (участок A на рис. 15); при взаимодействии этих двух геликоидов винтовые дислокации аннигилируют, а призматические петли остаются (участок B на рис. 15). Винтовые дислокации могут также образовываться во время закалки из призматических дислокационных петель, действующих как источник Франка — Рида [29] (рис. 16). Появляющиеся при этом дислокационные петли должны быть круглыми, однако Томас и Ве-

лан [97] полагают, что они вытягиваются в направлении, параллельном вектору Бюргерса, так как винтовые части петель остаются неподвижными в результате поглощения вакансий, а краевые участки могут продолжать скольжение, пока возможно восходящее движение. Доказательством [98] наличия призматических петель, действующих как источники, служит рис. 17, на котором видны более крупные дислокационные петли из этого источника, пересеченные при приготовлении тонкой пленки. Эти винтовые дислокации, по-видимому, были оторваны от геликоидов, оставивших некоторые призматические петли. Эта микрофотография подсказывает также другой механизм образования петель (положение В на рис. 15) и объясняет случайное появление неправильных полос призматических петель в плоскостях $\{111\}$ [97]. Некоторые геликоиды

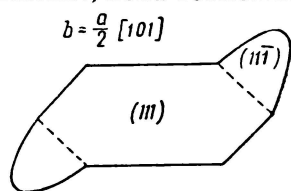


Рис. 16. Призматическая дислокационная петля, играющая роль источника Франка — Рида (b — вектор Бюргерса дислокации)

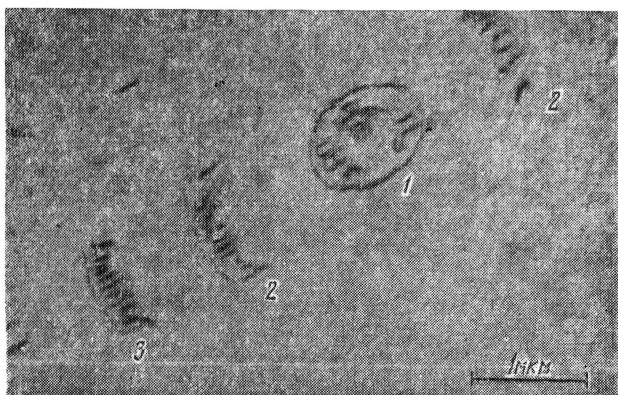


Рис. 17. Электронная микрофотография фольги сплава $Al + 1,9\% Si$, закаленного в ацетоне с $525^\circ C$. Показана роль источника Франка — Рида в создании больших петель 1, 2 и 3, которые в дальнейшем превращаются в спирали. Винтовые участки спиральных дислокаций оказываются оторванными от концов; они составляют ряд дислокационных петель. Большие петли не лежат в плоскости фольги, петли 2 и 3 оторвались во время приготовления образца

по-видимому, образуются во время медленной закалки; при этом напряжения достаточны для отрыва винтовой дислокации с концевых участков и покидания призматических петель.

Геликоидальные дислокации обнаружены также в закаленных сплавах Al — Ag [52, 92, 96], Al — Si [101], Al — Zn [96] и Al — Mg [104]. Переход от петель к геликоидам зависит от температуры гомогенизации и скорости закалки, приблизительно он соответствует составу 0,9% Cu, 1,3% Ag, 8% Mg, >15% Zn [96] и 1,2% Si [101]. Томас [96] считает, что добавка к алюминию растворенных атомов может снизить эффективное пересыщение вакансиями после закалки ниже той величины, которая необходима для зарождения призматических дислокационных петель. Избыточные вакансии при этом могут мигрировать лишь к дислокациям и образовывать геликоиды. При образовании зон Гинье — Престона постепенно происходит освобождение вакансий, однако пересыщение при этом все еще недостаточно для зарождения дислокационных петель, и поэтому наблюдается устойчивый рост геликоидов.

Таблица 4.1

Влияние температуры закалочной ванны на концентрацию вакансий в сплаве

Температура закалочной ванны, °C	Число петель — 3 см	Средний диаметр, Å	Концентрация вакансий (объемная доля)	Температура закалочной ванны, °C	Число петель — 3 см	Средний диаметр, Å	Концентрация вакансий (объемная доля)
100	$3,0 \cdot 10^9$	900	$7 \cdot 10^{-5}$	50	$3,6 \cdot 10^9$	250	$0,7 \cdot 10^{-5}$
90	$3,2 \cdot 10^9$	500	$3 \cdot 10^{-5}$	40	$5,4 \cdot 10^9$	250	$1,2 \cdot 10^{-5}$
80	$3,6 \cdot 10^9$	500	$3 \cdot 10^{-5}$	35	$2,4 \cdot 10^9$	100	$0,1 \cdot 10^{-5}$
70	$3,0 \cdot 10^9$	300	$1 \cdot 10^{-5}$	30	0	0	0
60	$4,0 \cdot 10^9$	400	$2 \cdot 10^{-5}$	20	0	0	0

Вестмакотт и др. [101] исследовали сплавы Al + 1,2% Si, закаленные от 550° C до различных температур в воде. Результаты (табл. 4.1) показывают, что, если конечная температура закалочной ванны ниже 30° C, петли не зарождаются, но выше этой температуры число петель оказывается практически постоянным, а их средний диаметр и, следовательно, измеренная концентрация вакансий возрастают с ростом температуры ванны. На микрофотографии сплава, нагретого до 150° C, наблюдались темные пятна, по-видимому, небольшие дислокационные петли. Эти результаты показывают, что число дислокационных петель ограничено вследствие трудности зарождения их в пересыщенной матрице, когда вакансии связаны с растворенными атомами, а размер петель ограничен скоростью миграции вакансий, которая также является функцией энергии связи растворенного атома и вакансии. По этой причине трудно разделить эффекты зарождения и миграции. Вестмакотт и др. [101] показали, что для алюминиевых сплавов одинакового атомного состава в одинаковых условиях закалки размеры дислокационных петель убывают в следующем

порядке: чистый Al, сплавы Al—Zn, Al—Cu, Al—Ag, Al—Mg и Al—Si. Они полагают, что это свидетельствует о возрастающей легкости зарождения дислокационных петель или уменьшении подвижности пар вакансия — растворенный атом, и следовательно, увеличении энергии их связи в такой последовательности элементов Zn, Cu, Ag, Mg, Si.

Приняв это предположение, можно сравнить энергии связи с соответствующими коэффициентами диффузии растворенных в алюминии атомов, так как Ломер [70] показал, что в разбавленных сплавах основное влияние связи сводится к увеличению экспоненциального члена в коэффициенте диффузии от $\exp(-E_D/kT)$ для самодиффузии и до $\exp[-(E_D - E_B)/kT]$ для диффузии растворенных атомов, где E_B — энергия связи. Результаты такого сравнения приведены в табл. 4.2. Коэффициенты диффузии растворенных атомов, взятые из работы Кларе [36], изменяются в зависимости от состава сплава. Результаты Мела и др., а также Бюккле, по-видимому, более точны, так как они исследовали целый ряд составов; приведенные выше данные представляют собой значения, полученные с помощью экстраполяции от 0%-ного раствора.

Таблица 4.2

Сравнение энергий связи и коэффициентов диффузии растворенных атомов в алюминиевых сплавах

Растворимые добавки в порядке возрастания E_B [101]	Коэффициенты диффузии растворенных атомов ($\times 10^{10}$) при 500° С по данным:			Атомный состав, при котором наблюдается образование спиралей [96]
	Мел и др. [105]	Бюккле [106]	Беевальд [54]	
Zn	20	—	20	>15
Cu	6	4	4	0,9
Ag	18	—	7	1,3
Mg	12	30	14	8
Si	25	20	10	1,2

Порядок расположения элементов по возрастанию величины E_B , полученный Вестмакоттом и др., прекрасно согласуется с изменением коэффициентов диффузии растворенных атомов, если не рассматривать аномального поведения Zn. В табл. 4.2 приведен атомный состав, при котором спирали впервые обнаруживаются после закалки. Согласно [96], это также связано с величиной E_B ; критический состав должен быть наименьшим при наибольшем E_B . Однако, последовательность изменения критического состава слабо связана с последовательностью, полученной Вестмакоттом и др., или же с изменением коэффициента диффузии растворенных атомов; отсюда можно сделать вывод, что на

образование спиралей значительное влияние оказывают и другие факторы (например, такие как температура гомогенизации).

Удивительно, что образование геликоидов не наблюдается в чистом алюминии, так как дислокации в нем также должны действовать как ловушки вакансий. Однако плотность винтовых дислокаций в чистом алюминии после закалки гораздо меньше, чем в алюминиевых сплавах, так что число геликоидов мало; возможно также, что геликоидальная дислокация неустойчива в тонкой пленке, если она не закреплена атмосферой растворенных атомов.

В закаленных алюминиевых сплавах иногда наблюдаются сидячие дислокации Франка [52, 99, 104] (рис. 18). Никлсон и

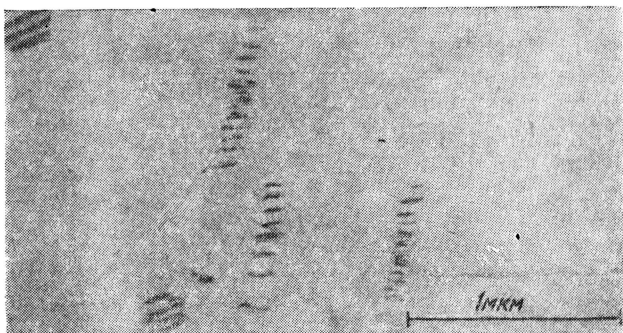


Рис. 18. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 4,4\% \text{Ag}$, закаленного в воде с 525°C и подвергнутого старению при 160°C в течение 15 мин.; видны сидячие дислокации Франка и контраст на дефектах упаковки. Эти группы дислокаций являются спиральными дислокациями большого диаметра, которые были разорваны при приготовлении фольги

Наттинг [52] предположили, что это связано с локальным уменьшением энергии дефектов упаковки алюминия вследствие сегрегации растворенных атомов. Такие же дислокации наблюдали Коттрелл и Силкок [109] в очень чистом алюминии, так что нарушения, связанные с растворенными атомами, могут привести к зарождению частичной дислокации, которая переводит сидячую дислокацию Франка в призматическую. Возникновение этих дефектов еще не совсем выяснено.

Концентрация избыточных вакансий в закаленных алюминиевых сплавах может быть оценена по микрофотографиям, на которых видны петли и геликоиды (табл. 4.3). Несмотря на то что эта оценка является приближенной, остановимся на двух закономерностях, следующих из таблицы.

Во-первых, увеличение концентрации растворенных атомов в небольших пределах ($\sim 1\%$) приводит к увеличению кон-

Таблица 4.3

Концентрации вакансий в закаленных*¹ алюминиевых сплавах, определенные электронномикроскопическим методом

Сплав	Температура гомогени- зации °C	Плотность петель (число в см ²)	Диаметр петли Å	Концентрация вакансий (объемная доля)	Литера- турный источник
Al	600	10 ¹⁵	200	10 ⁻⁴	[30]
Al—0,45% Cu	600	10 ¹⁶	100—300	5·10 ⁻³	
Al—0,86% Cu	540	10 ¹³	100—4000	3·10 ⁻⁵	[96]
	600	10 ¹⁵ —10 ¹⁶	100—500	10 ⁻³	
	540	10 ¹²	500	10 ⁻⁵	[96]
Al—1,7% Cu	540	5·10 ¹³ * ₂	500—2000	3·10 ⁻⁵	[97]
Al—1,9% Cu	525	10 ¹³ * ₂	2000—2500	2·10 ⁻⁴	[92]
	525	* ₂	2400	5·10 ⁻⁵	
	(закалка в ацетоне)				
Al—0,26% Ag	580	7·10 ¹³ —10 ¹⁴	300	1—4·10 ⁻⁴	[96]
Al—1,30% Ag	580	10 ¹²	300—1000	10 ⁻⁵	[96]
Al—4,4% Ag	525	10 ¹⁴ * ₃	500	10 ⁻⁴	[52]
Al—6% Ag	525	10 ¹⁴ —10 ¹⁵	600	2·10 ⁻⁴	[92]
Al—1,12% Mg	550	2,6·10 ¹⁵	200	9·10 ⁻⁴	[96]
Al—3,4% Mg	550	1,3·10 ¹⁵	200—400	3·10 ⁻⁴	[96]
Al—5,8% Mg	550	6·10 ¹⁴	400	2·10 ⁻⁴	[96]
Al—8,2% Mg	550	10 ¹²	400	10 ⁻⁵	[96]
Al—Si	См. табл. 4.1				
Al—5% Zn	580	10 ¹⁶	100—200	6·10 ⁻⁴	[96]
	540	2,5·10 ¹⁵	100—200	2·10 ⁻⁴	
Al—15% Zn	510	10 ¹⁶	100—200	5·10 ⁻⁴	[96]

*¹ Во всех случаях закалочной средой служила холодная вода. *² В этих образцах были обнаружены спиральные дислокации, и цифры в столбцах: «Температура гомогенизации» и «Плотность петель» относятся к числу витков в единице объема и к среднему диаметру спиралей. *³ Этот образец после закалки был подвергнут старению в течение 1 ч при 160° C.

центрации вакансий по сравнению с чистым алюминием. Так как известно, что большинство избыточных вакансий в закаленном алюминии выделяется в виде дислокационных петель уже при кратковременных выдержках при комнатной температуре (см. раздел 3.2), то добавление растворенных атомов должно повышать равновесную концентрацию вакансий при температуре гомогенизации; энергия активации образования вакансии существенно снижается в разбавленном сплаве. Это обусловлено существованием энергии связи между вакансией и растворенным атомом [70]. Вестмакотт и др. [101] оценили энергию связи и получили значение, равное $0,16 \cdot 10^{-19}$ дж \leq (0,1 эв), что хорошо согласуется с данными Пансери и Федериги [57] ($0,10 \cdot 10^{-19}$ дж (0,06 эв) для сплава Al—Zn (см. табл. 3.1), вычисленными по результатам измерений удельного электрического сопротивления.

Из табл. 4.3 следует, что при больших концентрациях легирующего элемента (1—10%) увеличение концентрации обычно

приводит к уменьшению числа вакансий, которые поглощаются на спиральных или дислокационных петлях. Это может быть обусловлено уменьшением равновесного числа вакансий при температуре гомогенизации. Однако такое объяснение маловероятно, так как на разбавленных сплавах наблюдается противоположная закономерность. Кроме того, измерения удельного электросопротивления показывают, что скорость образования скоплений в концентрированных сплавах остается, по крайней мере, такой же высокой, как и в разбавленных [21]. По-видимому, реальная концентрация вакансий все же является высокой, порядка 10^{-4} — 10^{-3} , однако большинство вакансий остается в твердом растворе. Это хорошо согласуется с теориями образования дислокационных петель и спиралей, рассмотренными выше, и подтверждается тем, что концентрация вакансий, вычисленная с помощью электронных микрофотографий, возрастает при старении в течение нескольких часов в температурном интервале 100—200° С [100]. Истинная концентрация вакансий, вообще не может быть измерена с помощью электронных микрофотографий, так как для освобождения вакансий от растворенных атомов требуется длительное время, в течение которого многие вакансии будут потеряны на таких ловушках, как границы зерен, зоны Гинье—Престона и выделения.

Мы пришли к выводу, что дефектная структура закаленного разбавленного пересыщенного сплава обычно напоминает структуру чистого металла, однако в первом случае число избыточных вакансий выше вследствие снижения E_F на величину, равную энергии связи между вакансией и растворенным атомом. В концентрированных пересыщенных сплавах зарождение дефектов затруднено и большее число вакансий мигрирует к дислокациям, границам зерен и поверхностям. В концентрированных алюминиевых сплавах наблюдаются спиральные дислокации, однако в других закаленных пересыщенных сплавах наблюдались только изолированные дислокации и небольшое число призматических петель. Дефектная структура закаленного сплава в значительной степени зависит от температуры гомогенизации, скорости закалки, температуры закалочной ванны и состава сплава.

4.3. Структура, образующаяся при распаде пересыщенного твердого раствора

Рассмотрим теперь образование зон Гинье—Престона и выделений новой фазы в пересыщенных твердых растворах. Во многих сплавах распад наблюдается по всему объему кристалла с последовательностью стадий, установленной ранее рентгеновскими методами, однако эта последовательность в какой-то части кристалла при наличии дислокационной структуры, рассмотренной в разделе 4.2, может измениться. В других сплавах дефекты структуры, по-видимому, являются лишь зародышами

фазы выделения. В обоих случаях образование выделений на дефектах и на границах зерен оказывает большое влияние на прочность сплава.

Алюминий — медь. Тщательные рентгеновские исследования сплавов этой системы проведены в работах [81, 82, 107, 108, 109]; установлена следующая последовательность при образовании выделений:

зоны Гинье—Престона $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta_{\text{CuAl}_2}^*$.

Ориентационное соотношение для θ'' и θ' -фаз таково:

$$\{100\}_{\theta'' \text{ или } \theta'} \parallel \{100\}_{\text{матрицы}}.$$

Многие исследователи [111—115] пытались найти связь между этой последовательностью и структурами, наблюдаемыми под электронным микроскопом при помощи метода оксидных реплик. Томас и Наттинг [113] при исследовании под электронным микроскопом зафиксировали следующие стадии:

а — круглые белые пятна диам. около 200 Å, соответствующие зонам Гинье—Престона;

б — вытянутые белые пятна в плоскостях $\{100\}$ матрицы, соответствующие выделениям θ'' -фазы;

в — четкие белые пластинки, параллельные плоскостям $\{100\}$ матрицы (по-видимому, выделения фазы θ');

г — большие белые выделения неправильной формы, соответствующие равновесной фазе θ_{CuAl_2} .

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными рентгеновским методом лишь для стадии в и г, т. е. при длительном старении. Имеются два существенных расхождения:

1. Стадия б в соответствии с результатами, полученными рентгеновским методом, совпадает с выделением фазы θ' .

2. На стадии а зоны Гинье—Престона имеют сферическую форму, тогда как рентгеновским методом получены весьма убедительные доказательства того, что они имеют форму дисков. Результаты недавно проведенной работы [5], в которой был использован метод тонких пленок, хорошо согласуется с результатами рентгеновского исследования; очевидно, что оксидная реплика не дает истинной картины структуры на ранних стадиях старения. На обеих стадиях б и в присутствуют выделения θ' -фазы; переход от вытянутых белых пятен к пластинкам, по-видимому, не соответствует реальному структурному изменению. Наиболее вероятным объяснением существования изолирован-

* Фаза θ'' впервые была обнаружена Гинье [81]. В дальнейшем Силкок и др. [109], выделения этой фазы называли зонами Гинье—Престона 2. Однако по мнению Никлсона и др. [110] для нее должно быть принято обозначение θ'' , так как эта фаза имеет определенную кристаллическую структуру, которая не является простым искажением структуры матрицы. Поэтому зоны Гинье — Престона 1 были названы просто зонами Гинье — Престона.

ных белых пятен на стадии а является следующее: они представляют собой небольшие поверхностные выделения фазы θ' , образующиеся в результате диффузии меди из пересыщенной матрицы (см. ниже).

Хотя метод оксидных реплик не может разрешить зоны Гинье—Престона и выделения фазы θ'' , однако он позволил получить полезную информацию о структуре линий скольжения на поверхности состаренных и деформированных сплавов (раздел 14), а также о распределении выделений θ' - и θ -фаз по объему кристалла. Выделения θ' -фазы зарождаются преимущест-

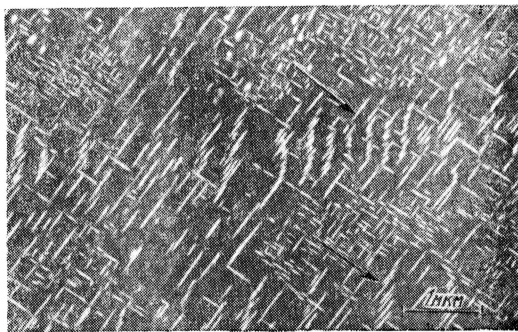


Рис. 19. Электронная микрофотография оксидной реплики, полученной для сплава Al + 1,7% Cu, закаленного в воде с 525°С и подвергнутого старению при 210°С (в течение 100 ч); видно преимущественное образование θ' -фазы в определенных местах (указаны стрелкой), по-видимому, на дислокационных линиях

венно в определенных местах кристалла [113, 115, 116], по-видимому, на дислокациях, границах субзерен и участках вблизи активных плоскостей скольжения. На рис. 19 показано образование выделения на дислокационных линиях [116]. Томас и Наттинг [112] показали также, что θ -фаза выделяется на границах зерен даже при низких температурах старения.

Никлсон и Наттинг [5] использовали метод тонких пленок для изучения структуры сплавов Al + 1,7% Cu, подвергнутых старению при низких температурах. При этом были разрешены зоны Гинье—Престона и выделения фазы θ'' , размеры и форма этих выделений хорошо согласуются с результатами, полученными рентгеновским методом. На рис. 20 показаны зоны Гинье—Престона в кристаллической пленке с такой ориентировкой, что одна из кубических плоскостей перпендикулярна плоскости пленки [5]. Зоны, параллельные этой плоскости, имеют вид маленьких игл черного или белого цвета; зоны, параллельные другим кубическим плоскостям, не видны. Видимая ширина зон

составляет $3\text{--}6 \text{ \AA}^*$, а их диаметр — около 80 \AA , что хорошо согласуется с результатами, полученными Гинье [81, 82] и Герольдом [108] рентгеновским методом. Эти микрофотографии существенно отличаются от микрофотографий, опубликованных Кастеном [4, 118].

По-видимому, Кастену не удалось разрешить зоны Гинье—Престона, он ошибочно принял за зоны Гинье—Престона структуру, образовавшуюся вследствие загрязнения образца углеродом (мелкая рябь, которую можно видеть на фоне рис. 20) и дефектами, созданными ионной бомбардировкой. Плотность

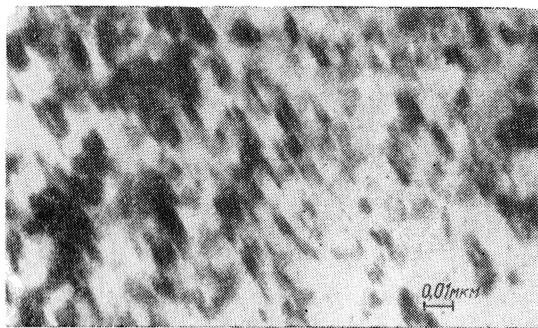


Рис. 20. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{ Cu}$, закаленного в воде с 540°C и подвергнутого старению при 130°C в течение 16 ч; видны дискообразные зоны Гинье—Престона, расположенные в плоскости, перпендикулярной плоскости фольги (ширина их примерно $3\text{--}4 \text{ \AA}$)

распределения зон на рис. 20 составляет $10^{17} \text{--} 10^{18} \text{ см}^3$. Точный состав зон рассчитать невозможно, так как невозможно точно измерить толщину пленки и количество меди, остающееся в твердом растворе; кроме того, неизвестно и соотношение между истинной и измеренной толщиной зон. Если для этих параметров принять приближенные значения 500 \AA , $0,7\%$ (согласно Битону и Ролейсону [119]) и $2,0 \text{ \AA}$ (толщина зон согласно Герольду [108]), для содержания меди в зонах получается значение $\sim 90\%$, что прекрасно согласуется с результатами Гинье и Герольда, полученными рентгеновским методом; это, однако, может быть лишь

* С первого взгляда кажется неожиданным, что столь малые объекты можно ясно наблюдать в микроскопе с разрешающей способностью 10 \AA . Однако Гопкинс [117] показал, что граница обнаружения линии составляет $1/12$ разрешающей способности микроскопа. Толщина зон Гинье—Престона значительно выше этой границы.

случайным совпадением. На рис. 21 представлены электронограммы другого образца, подвергнутого старению для получения зон Гинье—Престона. Ориентация пленки — (100); в направлениях $\langle 100 \rangle$ можно видеть интенсивные штрихи. Подобные же картины дифракции были получены Кастеном [118], который отметил, что распределение интенсивности вдоль этих полосок приблизительно равномерно и заметно отличается от распределения интенсивности, наблюдаемого на картинах рентгеновской дифракции. Силкок предположила, что это различие обусловлено

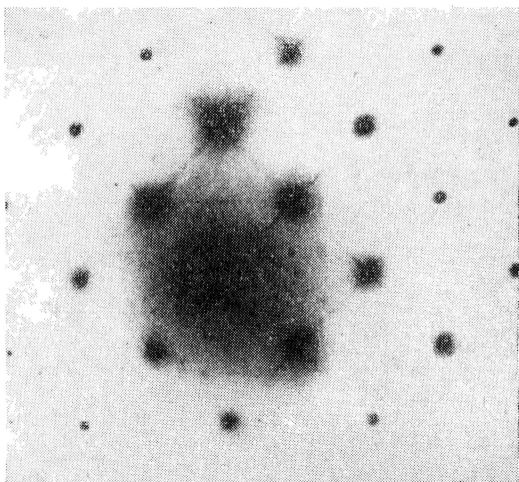


Рис. 21. Электронограмма фольги сплава Al + 1,7% Si, закаленного в воде с 540°С и подвергнутого старению при 130°С в течение 10 ч. Ориентация поверхности — (100). Интенсивные полоски вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ обусловлены зонами Гинье—Престона

влиянием двойной дифракции на картину рассеяния электронов; рис. 22 качественно объясняет это различие.

На рис. 21 имеются две другие аномалии: четкие пятна и положения отражений (110) и диффузионные пятна вблизи положений (120). Пятна в положении (110), по-видимому, обусловлены пересечением сферы Эвальда со штрихами, проходящими через узлы (111), параллельно вертикальному направлению типа [100]. Пятна вблизи (120) могут принадлежать выделениям θ' -фазы (рис. 23), ориентированной с матрицей, как

$$(100)_{\theta'} \parallel (100)_{Al} \quad (012)_{\theta'} \parallel (010)_{Al^*},$$

* Индексы относятся к тетрагональной элементарной ячейке θ' , определенной Силкок и др. [109].

что отличается от ориентационного соотношения для массивного материала. Более вероятно, что этот эффект вызывается обра-

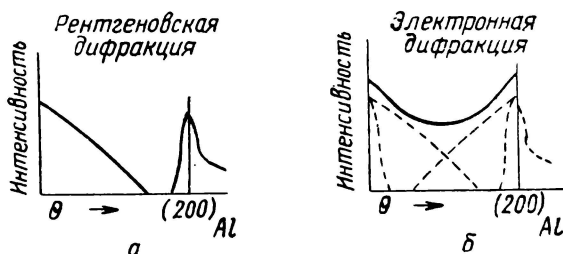


Рис. 22. Иллюстрация, поясняющая различие в распределении интенсивности вдоль полос на рентгенограммах и электронограммах сплавов Al—Cu, содержащих зоны Гинье — Престона:

a — рентгеновская интенсивность, отложенная как функция угла Брегга θ [111]; *б* — общее распределение интенсивности при двойной дифракции в отражении (200) (сплошная линия), хорошо согласующиеся с наблюдаемой интенсивностью (рис. 21)

зованием небольших θ' -выделений на поверхности после приготовления пленки. Томас и Велан [120] показали, что при нагреве

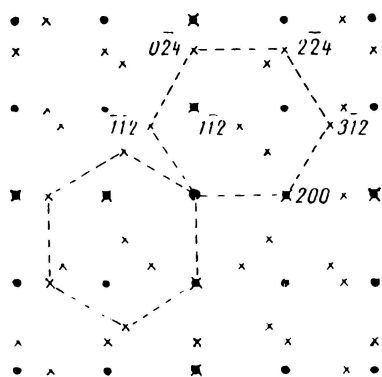


Рис. 23. Иллюстрация, поясняющая некоторые аномальные дифракционные эффекты, показанные на рис. 21:

● — пятна алюминиевой матрицы; \times — отражения от небольших θ' -выделений на поверхности фольги. Индексы соответствуют элементарной ячейке θ' , предложенной Силкоком и др. [109]

внутри микроскопа на поверхности фольги образуются большие выделения θ' -фазы. Диаметр этих дискообразных выделений составляет около 100 Å; по-видимому, эти выделения являются причиной появления «белых

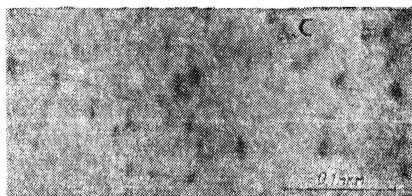


Рис. 24. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 1,7% Cu, закаленного в воде с 540°С и подвергнутого старению при 130°С в течение одних суток; видны выделения θ'' -фазы

пятен» на оксидных репликах образцов, содержащих зоны Гинье — Престона и выделения фазы θ'' . В сплавах, состаренных для получения θ' -фазы, образования поверхностных выделений

не происходит, и на них не наблюдается ни белых пятен, ни аномальных дифракционных эффектов.

На рис. 24 представлена микрофотография фольги сплава с выделениями θ'' -фазы, поверхность которой параллельна плоскости (100). Выделения, параллельные двум другим кубическим плоскостям, видны в виде резких черных или белых игл, в то время как выделения, параллельные поверхности пленки, невидимы. Пластины θ'' -фазы имеют толщину около 20 Å и диаметр 400 Å; вблизи некоторых выделений наблюдаются темные участки, которым объясняются дифракционным контрастом на искаженных участках матрицы (рис. 25). Тонкие штрихи, видимые на некоторых выделениях, являются дифракционным эффектом [110]. Никлсон и Наттинг [5] показали, что их появление обусловлено дифракционным контрастом, возникающим при

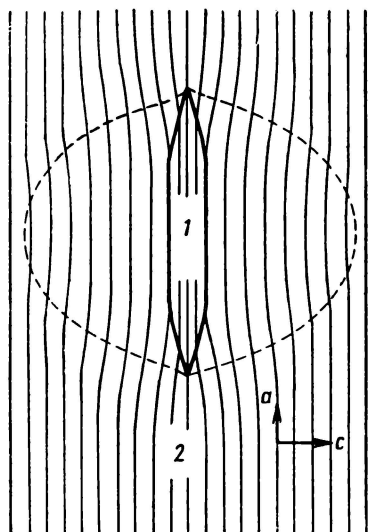


Рис. 25. Иллюстрация, показывающая искажение плоскостей матричной решетки вблизи когерентного выделения θ'' -фазы [110]:

1 — θ'' -зона: $a = b = -4,04 \text{ Å}$, $c \approx 7,8 \text{ Å}$; 2 — алюминиевая матрица: $a = b = c = 4,04 \text{ Å}$. Рисунок сделан не в масштабе, но длина штриховой линии показывает приблизительно протяженность поля деформаций (это можно сравнить с рис. 24)

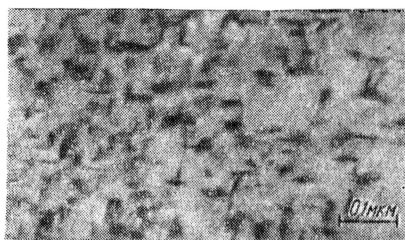


Рис. 26. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 1,7% Cu после закалки в воде с 540°C и старения при 160°C 5 ч

упругих искажениях в матрице. С помощью дифракции рентгеновских лучей было показано, что при образовании θ'' -фазы из пересыщенной матрицы наблюдается небольшое сжатие в направлении оси перпендикулярном к плоскости выделения ($c_{\theta''} \approx 7,7 \text{ Å}$, $2c_{\text{Al}} = 8,08 \text{ Å}$) [109]. Если выделения θ'' -фазы остаются когерентными с матрицей, окружающая решетка должна быть искажена, как показано на рис. 25. Рис. 24 является пря-

мым доказательством существования искажений структуры матрицы вблизи когерентных выделений θ'' -фазы. Результаты рентгеновских исследований Герольда [108] показывают, что подобные искажения существуют также вблизи зон Гинье — Престона, следствием этого может быть неоднородный фон на рис. 20.

На рис. 26 приведена микрофотография с выделениями θ'' -фазы, высокая плотность которых является типичной для образца при максимуме твердости. Поля напряжений при этом тянутся от одного выделения к другому, образуя клетчатый узор [5]. В настоящее время невозможно рассчитать упругие искажения в матрице на основании этой картины контраста, так как неизвестно влияние толщины пленки, ее ориентации и расположения выделения в пленке¹.

Переход от стадии θ'' -фазы к θ' и гомогенное зарождение выделений θ' -фазы при высоких температурах старения пока детально не исследованы. Поля напряжений вблизи выделений θ' -фазы не были обнаружены; имеются некоторые металлографические данные, указывающие [110] на то, что вокруг этих выделений существуют структурные дислокации. Гетерогенное зарождение θ' -фазы при низких температурах старения легко обнаруживается методом оксидных реплик (см. рис. 19), однако до открытия геликоидальных дислокаций в тонких пленках закаленного сплава ему не была дана удовлетворительная интерпретация. Томас и Наттинг [121] показали, что распределение геликоидальных дислокаций в закаленном сплаве и распределение выделений θ' -фазы, наблюдаемое методом оксидных реплик, позволяет предположить, что геликоидальные дислокации являются местами преимущественного зарождения выделений θ' -фазы. Никлсон [122, 123] в дальнейшем воспользовался методом тонких пленок для изучения реального процесса зарождения. На рис. 27 видны небольшие выделения θ' -фазы, образовавшиеся на геликоидальных дислокациях. Поверхность фольги ориентирована по (001), ориентации θ' -фазы указаны на рис. 27, а. Тщательное изучение этих микрофотографий подтверждает высказанное ранее предположение [113, 116], что отдельные выделения θ' -фазы имеют определенную ориентировку (см. рис. 19). Дислокация с вектором Бюргерса $a/2$ [110] снимает упругие напряжения вблизи выделений ориентированных по плоскостям (100) и (010), векторы несоответствия которых параллельны соответственно направлениям [100] и [010]; это иллюстрируется рис. 27, а и б, на которых представлены микрофотографии одного и того же зерна. Ориентировка поверхности пленки — (001); условия контраста таковы, что выделения, параллельные плоскости (100), имеют вид четких игл, а парал-

¹ Эшби и Браун [422] показали, что на основании наблюдения полей напряжений вблизи сферических выделений можно сделать некоторые количественные выводы.

лельные плоскости (010) — размытых игл; выделения, параллельные плоскости (001), имеют вид неправильных черных колец. На рис. 27, а оси геликоидов параллельны поверхности пленки, а их вектор Бюргерса — $a/2$ [110]; на них образуются

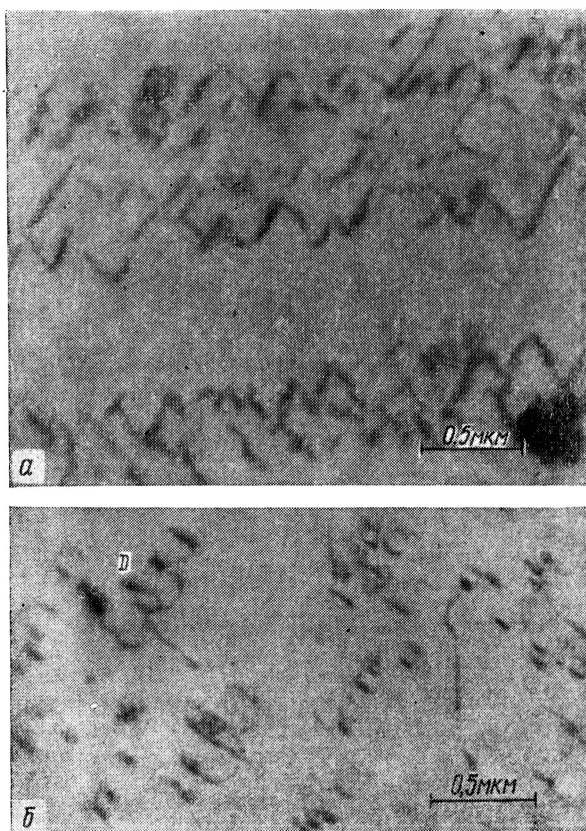


Рис. 27. Электронные микрофотографии одного и того же зерна фольги сплава $Al + 1,7\% Si$ после закалки в воде с $540^\circ C$ и старения при $200^\circ C$ 1 ч

выделения, параллельные плоскостям (100) и (010). На рис. 27, б геликоиды расположены под углом 45° к поверхности пленки, а их вектор Бюргерса параллелен направлениям $[011]$ или $[01\bar{1}]$; на них появляются выделения, параллельные плоскостям (010) и (001). При сравнении рис. 27, а и 27, б особенно бросается в глаза, что на последней микрофотографии отсутствуют четкие выделения, параллельные (100). Эти микрофото-

графии типичны; они показывают, что на одном геликоиде выделения θ' -фазы имеют только две определенные ориентировки.

На каждом геликоиде имеются большие выделения, это показывает, что основная часть всех выделений θ' -фазы зарождается гетерогенно. На рис. 28 показана микрофотография сплава с максимальной твердостью при малом увеличении; на ней видны длинные линии гетерогенных выделений θ' -фазы, начинающиеся на геликоидальных дислокациях, подобные показанным на рис. 13 и 27, *а*. Выделения θ'' -фазы сливаются с фоном.

Микрофотографии показывают, что структура сплава является гетерогенной, чем можно объяснить большое расстояние экс-

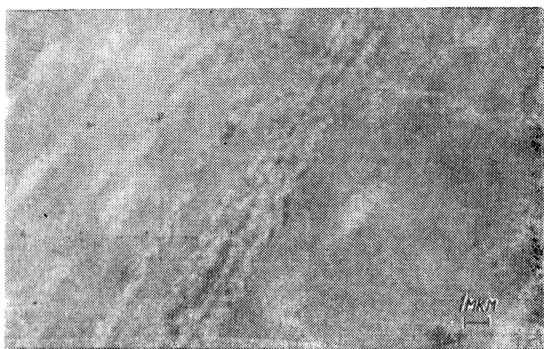


Рис. 28. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 1,7% Cu после закалки в воде с 540°С и старения при 160°С 3 суток

периментальных точек на рис. 103 вблизи максимума твердости (разделы 13 и 18).

Другие типы дислокаций также являются местами преимущественного зарождения выделений θ' -фазы. Силкок [124] показала, что небольшая пластическая деформация монокристаллов приводит к образованию выделений θ' -фазы, ориентировка которых связана с векторами Бюргерса подвижных дислокаций так, как это было описано выше. Рис. 29 иллюстрирует образование выделений θ' -фазы на субграницах кристалла после полигонизации; видно, что ориентировки θ' -фазы изменяются при изменении характера границы, например в точке *Е*. Возможно, что в разбавленных Al — Cu-сплавах θ' -фаза также зарождается преимущественно на призматических дислокационных петлях.

Гетерогенное зарождение равновесного выделения θ_{CuAl} наблюдалось в Al — Cu-сплавах на границах зерен [112]. При длительном старении выделение θ -фазы захватывает растворенные атомы из близлежащих участков и образуется узкая (около 0,25 мкм) область, свободная от выделений. Некоторые данные

свидетельствуют о том, что при кратковременном старении θ' -фаза зарождается преимущественно в областях, примыкающих к границам зерен (рис. 30), однако при достижении максимальной твердости эта гетерогенность становится менее замет-

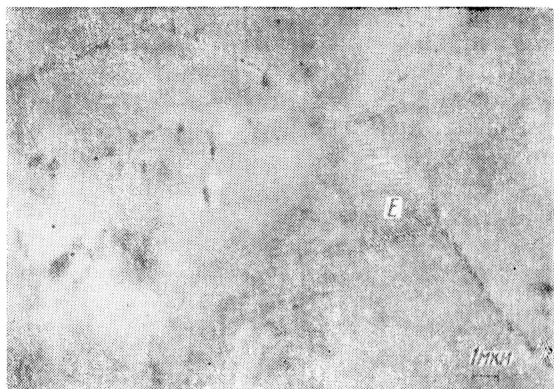


Рис. 29. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{Si}$ после закалки с 540°C и старения при 200°C в течение 12 ч



Рис. 30. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{Si}$ после закалки в воде с 540°C и старения при 220°C 5 ч

ной вследствие интенсивного образования выделений внутри зерен. На правом зерне видны большие выделения θ' -фазы вблизи границы зерна; свободная от выделений зона отсутствует (рис. 31). Влияние границ зерен рассматривается в разделе 4.5.

Алюминий — серебро. Последовательность стадий при старении $\text{Al} - \text{Ag}$ -сплавов, по-видимому, следующая:

сферические зоны Гинье — Престона (возможно упорядоченные) [81, 125] $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma_{Ag_2Al}$.

Ориентационное соотношение для выделений γ' и γ и матрицы с плотноупакованной гексагональной решеткой таково:

$$(111)_{Al} \parallel (0001)_{\gamma'} \text{ или } \gamma \parallel [1\bar{1}0]_{Al} \parallel [11\bar{2}0]_{\gamma'} \text{ или } \gamma.$$

Гинье [81] высказал предположение, что выделение γ' -фазы содержит дефекты упаковки, а согласно Шиглеру [126, 127] это выделение зарождается на дефектах упаковки в матрице. С помощью оптического микроскопа удалось показать, что γ -фаза образуется путем прерывистого выделения¹.

Кода и Такеяма [129], а также Леринман и Буйнов [130] для исследования процесса выделения γ' -фазы использовали метод

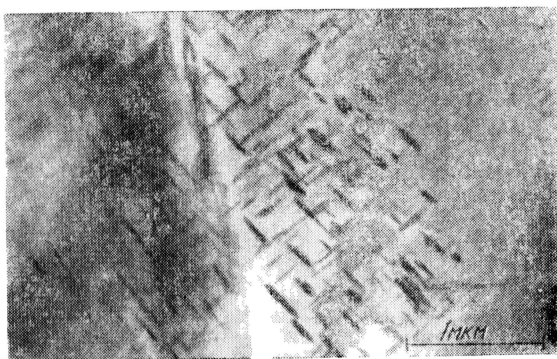


Рис. 31. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 1,7% Si после закалки в воде с 540°С и старения при 180°С 5 суток

оксидных реплик. Белые пятна, наблюдавшиеся на микрофотографиях, они интерпретировали как зоны Гинье—Престона. Фукано и Огава [131, 132] изучили процесс старения в напыленных пленках сплава; однако полученные ими данные нельзя сравнивать с результатами рентгеновского исследования массивного материала. Раймер [133] приготовил тонкие пленки из состаренного массивного образца с помощью ультрамикротом. Этот метод создает значительные пластические деформации в пленках, однако Раймеру удалось проследить рост выделений γ' -фазы по небольшим изменениям в расположении контуров экстинкции

¹ Процесс выделения называется непрерывным, если он проходит одновременно по всему объему кристалла. Прерывистое выделение начинается только на поверхностях раздела (обычно границах зерен) и медленно захватывает весь кристалл. Прерывистое выделение иногда называют ячеистым выделением или реакцией типа рекристаллизации; наиболее известным его примером является образование перлита из аустенита в сталях.

на микрофотографиях; он также пришел к выводу о наличии зон Гинье—Престона.

Никлсон и Наттинг [52] детально изучили образование выделений в сплавах Al—Ag с помощью метода тонких пленок,

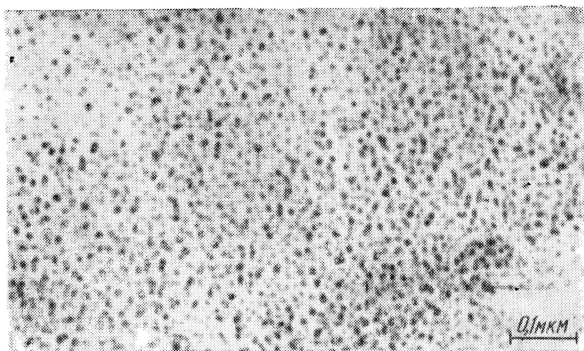


Рис. 32. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 4,4% Ag после закалки в воде с 525° С и старения при 160° С 5 суток; видны сферические зоны Гинье—Престона диаметром около 85 Å

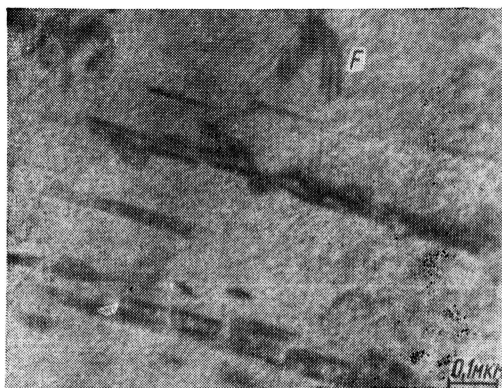


Рис. 33. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 4,4 Ag после закалки в воде с 525° С и старения при 160° С 2 суток

приготовленных из состаренных массивных образцов. В закаленных и состаренных сплавах были обнаружены сферические зоны Гинье—Престона, диаметры которых совпадали с определенными рентгеновским методом. Зоны Гинье—Престона очень малого диаметра — около 16 Å, наблюдавшиеся Уокером и Гинье

70

[79] в закаленном сплаве, в этом случае не были обнаружены. По-видимому, это объясняется отсутствием контраста, так как для наименьших из наблюдавшихся зон, диаметром около 30 \AA , контраст также был очень слабым [134]. При увеличении времени выдержки при старении изображения зон становятся резче. На рис. 32 приведена микроструктура со средним диаметром зон около 85 \AA [52]. Состав зон рассмотрен в разделе 5. 1.

При старении сплава $\text{Al} + 4,4\% \text{ Ag}$ при 160°C зарождение γ' -фазы происходит на спиральных дислокациях и в гораздо меньшей степени на петлях сидячих дислокаций Франка. Предположение Гинье [81] о гомогенном зарождении выделений в мат-

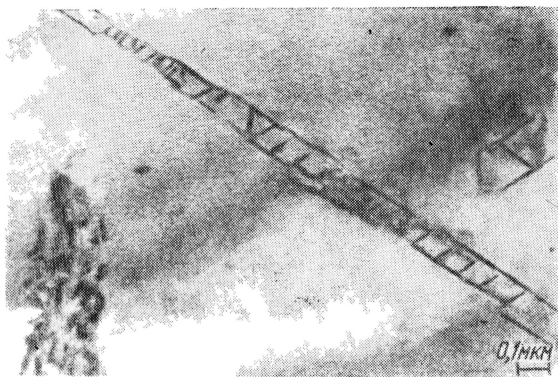


Рис. 34. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 4,4\% \text{ Ag}$ после закалки в воде с 525°C и старения при 160°C 2 суток [52]

рице или внутри зон Гинье—Престона не подтвердилось. Плотность спиральных дислокаций составляет около 10^9 см^{-2} , каждая дислокация служит местом зарождения для ряда выделений γ' -фазы. На рис. 33 показано начало этого процесса: на участках спирали видны отдельные тонкие пластинки γ' -фазы, образующиеся на спиральных дислокациях; на фоне видны зоны Гинье—Престона [52]. Характерной особенностью является появление контраста в виде бахромы на пластинках γ' -фазы при определенных ориентировках (участок F).

На рис. 34 показана более поздняя стадия процесса образования выделений, на которой видно регулярное образование γ' -фазы на спиральной дислокации; отдельная спираль стала правильной полосой, состоящей из пластинок γ' -фазы. Расстояние между этими пластинками ($\sim 600 \text{ \AA}$) приблизительно равно среднему шагу исходной спирали.

На рис. 35 показана микроструктура, характерная для этого периода старения. Каждый ряд выделений соответствует одной спирали, а на фоне видны зоны Гинье—Престона диаметром около 60 Å. Внимательное изучение рис. 35 показывает, что в отличие от выделений θ' -фазы на спиральных в сплаве Al—Cu, в данном случае на каждой спирали присутствуют все четыре ориентировки γ' -фазы (одна ориентировка γ' -фазы приблизительно параллельна плоскости пленки и имеет очень слабый контраст. На рис. 33—35 (G), в частности, видно, что имеются выделения γ' -фазы, расположенные в плоскостях {111}, параллельных оси спирали; именно эта ориентировка выделений от-

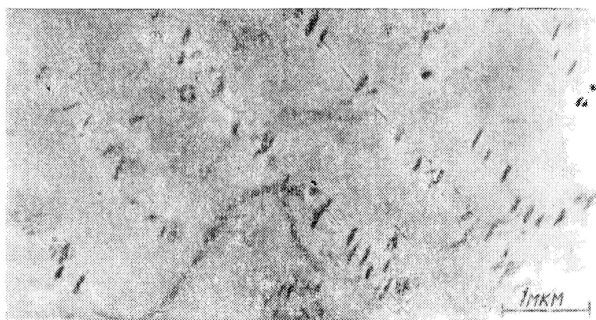


Рис. 35. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 4,4% Ag после закалки в воде с 525°С и старения при 160°С 2 суток [52]. Видно гетерогенное образование γ' -фазы на фоне зон Гинье—Престона. Выделения γ' -фазы расположены в плоскости, параллельной оси исходной спиральной дислокации (например, на участке G)

сутствует в сплавах Al—Cu. Таким образом, зарождение θ' - и γ' -фаз на спиральных дислокациях имеет различный характер. Никлсон и Наттинг [52] предположили, что гетерогенное зарождение γ' -фазы связано с образованием узких дефектов упаковки на спиральных дислокациях, которые действуют как зародыши выделений гексагональной фазы. Дефекты упаковки в начале образуются на участках спиралей, расположенных в плоскостях {111}. Обогащение дефектов упаковки серебром может происходить с помощью механизма Сузуки [135]; остальная часть спирали переползает на плоскости {111}. Таким образом, спираль сначала превращается в ряд стержневидных выделений γ' -фазы (см. рис. 34), которые затем вырастают в пластинки. Этот механизм согласуется с результатами Гейслера и Хилла [136], которые рентгеновским методом показали, что выделения γ' -фазы имеют форму стержней, а также Циглера [127],

обнаружившего участки с дефектами структуры, обогащенные серебром, распределенные в матрице случайным образом, и Фукано и Огава [132], установивших, что отношение c/a γ' -фазы постепенно изменяется в ходе старения от значения 1,63 (теоретическое значение для гранецентрированной структуры) до 1,59 (экспериментальное значение для больших γ' -выделений). Таким образом, γ' -фаза зарождается на дефектах упаковки и переход от структуры матрицы к структуре выделения имеет непрерывный характер.

Выделения γ' -фазы на спирали быстро растут и охватывают большую часть образца (рис. 36). Эта микрофотография иллю-



Рис. 36. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 4,4\% \text{Ag}$ после закалки в воде с 525°C и старения при 160°C 100 суток

стрирует гетерогенное распределение выделений: зоны Гинье—Престона присутствуют лишь на участках H и имеют диаметр около 200 \AA , они изолированы от выделений γ' -фазы и непрерывно растут в процессе старения [52].

Гинье [82] показал, что выделения γ' -фазы содержат дефекты упаковки, параллельные базисной плоскости плотноупакованной гексагональной структуры; это было подтверждено методом электронной микродифракции [52]. Выделения с большим количеством дефектов, появившихся на ранних стадиях роста, становятся совершенными по мере увеличения, причины этого, однако, пока не ясны. Поля упругих напряжений вблизи выделений γ' -фазы не были обнаружены. Эта фаза никогда не бывает полностью когерентна с матрицей из-за несоответствия кристаллических структур; поэтому на внешней поверхности раздела дискообразного выделения всегда должны находиться частичные дислокации. Небольшое несоответствие решеток компенсируется этими дислокациями и не создает в матрице значительных упругих искажений.

Рис. 37 иллюстрирует образование γ -фазы (Ag_2Al) путем прерывистого выделения. Новые зерна не зарождаются, а процесс образования выделений представляет собой рост одного из зерен. Механизм прерывистого выделения аналогичен процессу рекристаллизации после небольшой пластической деформации [137].

Последовательность стадий при старении $\text{Al} - \text{Ag}$ -сплавов следующая:

сферические, обогащенные серебром зоны Гинье—Престона (по-видимому, упорядоченные) \rightarrow обогащенные серебром дефек-

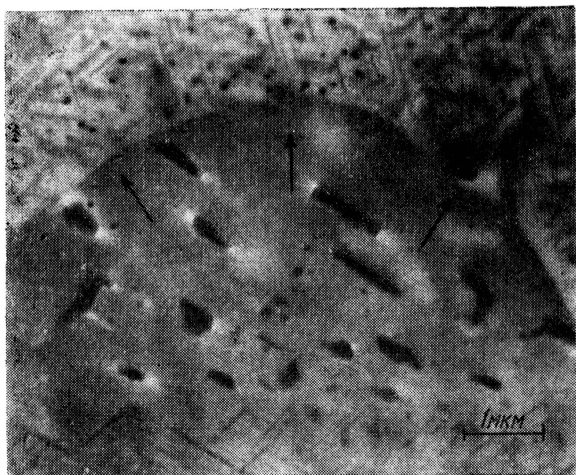


Рис. 37. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 4,4\% \text{ Ag}$ после закалки в воде с 525°C и старения при 160°C 20 суток [52]; видно начало прерывистого образования выделений $\gamma(\text{Ag}_2\text{Al})$, происходящее за счет селективного роста зерен. Указано направление роста

ты упаковки на спиральных дислокациях \rightarrow стержни γ' -фазы на спиральных дислокациях \rightarrow пластинки γ' -фазы, содержащие дефекты упаковки \rightarrow γ' -фаза с совершенной структурой (по-видимому, упорядоченная [52]) \rightarrow γ -фаза (образовавшаяся в результате прерывистого выделения на границах зерен).

Алюминий — цинк. Предполагаемая последовательность стадий в процессе распада в этом сплаве следующая:

сферические зоны Гинье — Престона $\rightarrow \alpha' \rightarrow \text{Zn}$.

Промежуточная фаза α' представляет собой твердый раствор с г. ц. к. решеткой, сопряженной с матрицей; он устойчив при температурах выше 275°C [142] (см. раздел 5.3).

Существование сферических зон, обогащенных цинком, в стареющих сплавах Al — Zn впервые было обнаружено Гинье [139]; электронные микрофотографии тонких пленок в этом случае напоминают представленные на рис. 32. Предположение о выделении промежуточной фазы сделали Гейслер, Баррет и Мел [140], однако доказательства этого были получены совсем недавно (см. раздел 5.3). Структура этой фазы кубическая гранецентрированная с параметром $3,985 \text{ \AA}$ (параметр решетки чистого Al — $4,04 \text{ \AA}$). Равновесная фаза, богатая цинком, образуется как при непрерывном, так и при прерывистом выделении.

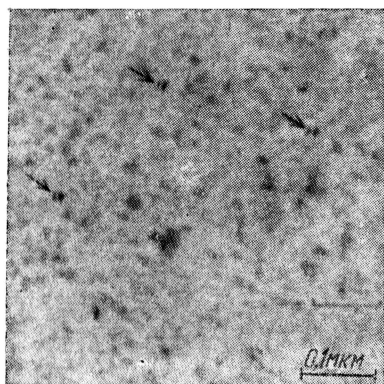


Рис. 38. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 9,4% Zn после закалки в воде с 540°C и старения при 100°C в течение суток; видны небольшие пластинки α' -фазы (указаны стрелками)



Рис. 39. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 9,4% Zn после закалки с 540°C и старения при 100°C 5 суток

На электронных микрофотографиях сплава с 9,4% Zn после кратковременного старения при комнатной температуре и при 100°C , снятых на просвет с тонких пленок [141], видны небольшие сферические зоны Гинье—Престона. Как правило, после закалки от 470°C и старения при комнатной температуре в течение 8 дней диаметр зоны составляет около 50 \AA , а плотность их распределения $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ зон/см}^3$. При дальнейшем старении, например в течение суток при 100°C можно обнаружить небольшие пластинки выделений и искаженные участки вокруг них. На рис. 38 выделения имеют толщину около 25 \AA и диаметр примерно 300 \AA , а плотность выделений составляет $\sim 10^{16} \text{ см}^3$. Темные области, примыкающие к выделениям, связываются с полями напряжений.

На рис. 39 приведена микроструктура образца, состаренного в течение 5 суток при 100°C ; небольшие пластинки представляют собой выделение α' -фазы; небольшое количество более крупных темных выделений (участок *I*) — это выделения чистого цинка. На электронограммах, снятых с небольших выделений, наблюдаются слабые штрихи, слегка смещенные относительно пятен гранецентрированной матрицы. Это смещение составляет около 2% в направлении $[111]$, перпендикулярном плоскости пластинки-выделения и около 0,5% в направлениях, расположенных в этой плоскости. Следовательно, выделение имеет упруго

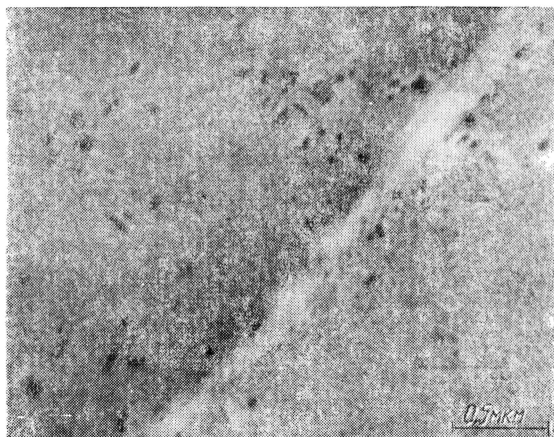


Рис. 40. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 9,4\% \text{Zn}$ после закалки с 540°C и старения при 100°C 5 суток

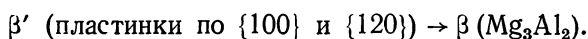
искаженную г. ц. к. решетку с параметром около $3,98 \text{ \AA}$; это несомненно выделения промежуточной α' -фазы, обнаруженной Гарвудом и др. [138], которая на полученных ими оптических микрофотографиях имела «зернистый» вид. Отражения на электронограммах, снятых с больших выделений (*I* на рис. 39), могут быть удовлетворительно проиндицированы для плотноупакованной гексагональной структуры. Эти выделения являются равновесными выделениями цинка; легко видеть, что они могут зарождаться внутри зерен при низких температурах старения. Выделения цинка наблюдаются на электронных микрофотографиях в виде групп, однако пока не удалось установить, связаны ли эти группы со спиральными дислокациями, обнаруженными в закаленном сплаве. Эти выделения образуются также путем прерывистого выделения на границах зерен; рис. 40 иллюстрирует начало этого процесса, видно образование свободных от выделений участков на границах зерен. Появление зон Гинье—Престо-

на и α' -фазы в этом сплаве не связано с образованием свободных от выделений участков.

Процесс распада в этом сплаве имеет следующие стадии: зоны Гинье — Престона $\rightarrow \alpha'$ -фаза (пластинчатые выделения с гранцентрированной кубической структурой, параллельные плоскости $\{111\}$) \rightarrow цинк (образующийся в результате непрерывного и прерывистого выделения).

Участки α' -фазы, по-видимому, остаются когерентными с матрицей вплоть до толщины около 100 Å; при этом наблюдаются значительные структурные искажения.

Алюминий — магний. Сплавы этой системы трудно изучать рентгеновским методом, так как факторы атомного рассеяния алюминия и магния близки друг к другу. Предполагаемая последовательность стадий при старении следующая [1]:



Единственным подтверждением образования зон Гинье — Престона являются полученные Федериги результаты измерения удельного электрического сопротивления (см. раздел 3.2). Гайслер, Баррет и Мел [140] обнаружили штрихи на рентгенограммах этих сплавов, однако их можно наблюдать только на такой стадии, когда в оптический микроскоп хорошо видны большие выделения новой фазы. Следовательно, этот эффект, по-видимому, обусловлен не малыми зонами, а искажениями структуры больших выделений. Фазы β' и β имеют сложную структуру, которая изучена в работах [136, 140—144]. Сонье и Миран [145] получили электронные микрофотографии на просвет металлической фольги сплава $\text{Al} + 10\% \text{ Mg}$, подвергнутого старению в течение месяца при 120°C , на которых были видны выделения β' -фазы. Эти выделения имели вид пластинок, параллельных плоскостям $\{100\}$. Картины, полученные Эмбёри и Никлсоном, более сложны и свидетельствуют о том, что выделения иногда имеют стержневидную форму и что имеется, по крайней мере, еще одна (кроме $\{100\}$) плоскость, по которой они выделяются.

Эмбёри и Никлсон показали также, что в сплаве Al с $8\% \text{ Mg}$ могут протекать два других процесса. В одном случае происходит выделение на призматических петлях, образовавшихся в результате слияния вакансионных дисков. Эти выделения имеют форму стержней, расположенных вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, они образуются преимущественно на том участке призматической петли, который совпадает по направлению с $[110]$ и является чисто краевой дислокацией. Это условие иллюстрируется рис. 41. При дальнейшем старении призматические петли растут, стержни отделяются от петель и на петлях происходит зарождение новых стержней. На рис. 42 показаны участки двух призматических петель со стержнями различной ориентации, связан-

ных дислокациями. Пока не удалось получить картины электронной дифракции с этих выделений.

В этом сплаве было обнаружено также небольшое количество очень крупных стержневидных выделений, расположенных в плоскости фольги, окруженных множеством дислокаций, плотность которых вблизи выделений очень велика (рис. 43). Было высказано предположение, что эти частицы образуются на выделениях Mg_2Si , не успевших раствориться во время гомогенизации. В процессе роста, по-видимому, происходит непрерывное образование небольших призматических дислокационных петель, обусловленных напряжениями, возникающими вследствие различия плотностей β' -фазы и матрицы. Эти петли вытянуты в направлениях $\langle 110 \rangle$

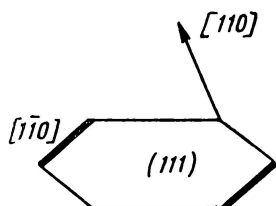


Рис. 41. Призматическая дислокационная петля. Обозначенные жирными линиями участки петли являются чисто краевыми дислокациями

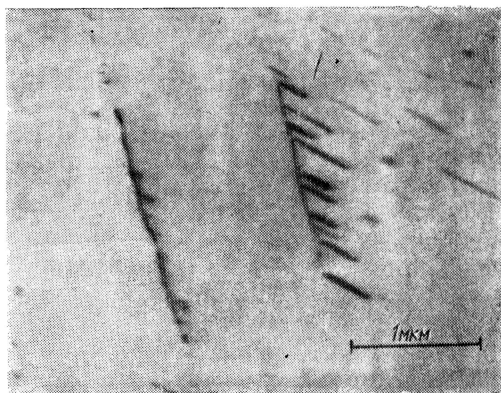


Рис. 42. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 8% Mg после закалки в воде с 500°C и старения при 220°C 17 ч; видны маленькие стержневидные выделения, перпендикулярные (слева) и параллельные (справа) поверхности фольги

(рис. 44); они являются местами преимущественного зарождения новых выделений. На более поздней стадии старения появляются большие выделения β' -фазы с дефектной структурой. Этим, по-видимому, объясняется наличие штрихов на рентгенограммах, полученных Гейслером и др. [140].

В сплавах Al — Mg зарождение выделений затруднено и распад обычно происходит гетерогенно. Легко зарождающиеся промежуточные выделения, подобные выделениям θ' -фазы в сплавах Al — Cu, в этом случае отсутствуют. Поэтому микроструктура является грубой и плотность выделений низка. Этим же объясняются низкие значения твердости в стареющих бинарных сплавах Al — Mg.

Алюминий — кремний. Единственной фазой выделения обнаруженной в сплавах Al — Si является равновесный твердый раствор кремния в алюминии с кубической решеткой типа алмаза. Розенбаум и Тёрнбалл [64, 146, 147] провели полное ис-

следование сплава Al с 1% Si с помощью методов измерения удельного сопротивления, дифракции рентгеновских лучей и электронной микроскопии с применением реплик. Они выявили, что в сплавах, состаренных при 200° С после охлаждения на возду-

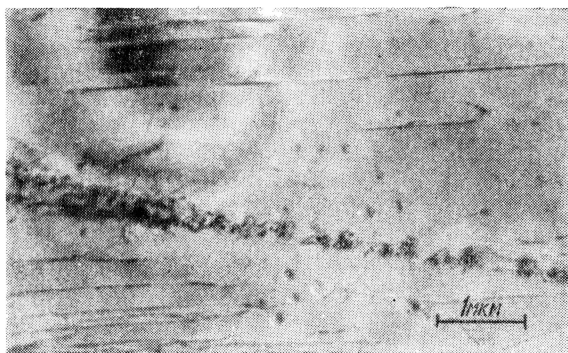


Рис. 43. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 8% Mg после закалки в воде с 500° С и старения при 220° С 7 ч

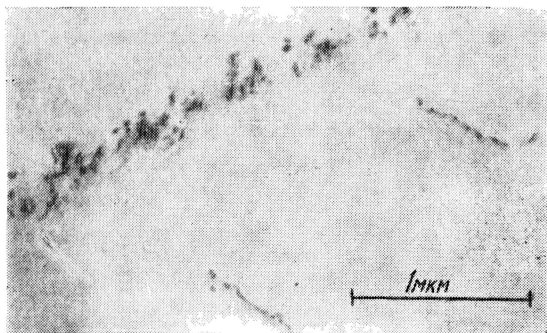


Рис. 44. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 8% Mg после закалки в воде с 500° С и старения в течение 1 суток при 160° С; ряды дислокаций вблизи больших стержневидных выделений (как и на рис. 43) иногда имеют вид призматических петель

хе до комнатной температуры или непосредственной закалки до 200° С, плотность выделений составляла примерно 10^6 частиц/см³, тогда как в образцах, закаленных до комнатной температуры и выдержанных в течение нескольких минут перед старением при 200° С, — около 10^{14} частиц/см³. Образование выделений ни разу не наблюдалось до старения при 200° С. Розенбаум и

Тёрнбалл [146] назвали процесс предварительного старения при комнатной температуре «прививкой» и предложили два механизма для объяснения этого явления:

а) образование скоплений атомов кремния при комнатной температуре, которые являются зародышами для гомогенного выделения кремния при 200°C ;

б) образование дислокационных петель или скоплений вакансий, которые служат зародышами гетерогенного выделения кремния при 200°C в результате выделения избыточных вакансий.

Старение при -45°C или комнатной температуре изменения удельного сопротивления не вызывает (в отличие от сплавов алюминия с медью, серебром, цинком и магнием, в которых при этом наблюдаются быстрые изменения); это свидетельствует о том, что в сплавах $\text{Al} - \text{Si}$ образования зон Гинье—Престона не происходит. Однако Розенбаум и Тёрнбалл считают, что при небольшой степени сегрегации (например, 10^{15} скоплений/ см^3 , каждое из которых содержит 10^3 атомов), когда лишь 0,1% общего содержания кремния в сплаве входит в скопления, изменение удельного сопротивления может быть ничтожно малым, но каждое скопление может оказаться достаточным для зарождения выделения обогащенного кремния. Доказательства гетерогенного зарождения более убедительны. Так как Si имеет больший атомный объем, чем Al, естественно предположить, что для выделения кремния в сплаве $\text{Al} - \text{Si}$ необходимы вакансии. Розенбаум и Тёрнбалл [146] нашли, что вблизи границ зерен наблюдаются свободные от выделений участки, ширина которых для $\text{Al} - \text{Si}$ -сплава изменяется при изменении скорости закалки, как показано ниже:

Охлаждение при закалке	Ширина свободного от выделений участка мкм
Вода	0,5
Спирт	2
Холодный воздух	10
Охлаждение с печью	15

Из приведенных данных следует, что ширина свободного от выделений участка определяется шириной обедненного вакансиями участка после закалки, так как максимальное расстояние, на которое вакансии мигрирует к ловушке в виде границы зерна, возрастает при уменьшении скорости закалки.

Ширина обедненного вакансиями участка не обязательно равна ширине участка, свободного от выделений. Под первым понимается зона, свободная от дислокационных петель, которая определяется пересыщением вакансий, необходимым для зарождения дислокационной петли, тогда как последняя определяется концентрацией вакансий, необходимой для зарождения выделений. Очевидно, что последняя величина зависит от природы выделения. Сонье [148] показал, что при определенных условиях в

Al — Si-сплавах ширина свободного от петель участка составляет около 8 *мкм*, в то время как ширина свободного от выделений участка только 0,5 *мкм*.

На рис. 45 показан свободный от выделений участок вблизи границ зерен после закалки в спирте. Выделения на краях этого участка больше находящихся внутри зерен, это объясняется тем, что они могут собирать растворенные атомы из свободного от выделений участка. Таким образом, отсутствие зародышей выделений вблизи границ зерен не связано с обеднением растворенными атомами. Расстояние между частицами внутри зерен возрастает при уменьшении скорости закалки, а холодная деформация перед старением вызывает образование выделений, прилегающих к границам зерен, однако не изменяет заметным об-

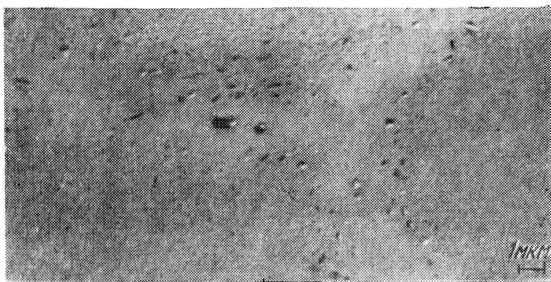


Рис. 45. Электронная микрофотография оттененной коллоидной реплики сплава Al + 1% Si после закалки в спирте с 580° С и старения при 350° С 5 мин [146]

разом расстояние между частицами. Розенбаум и Тёрнбалл [64, 15] считают, что ряд данных убедительно свидетельствует о существовании гетерогенного зарождения в этих сплавах; например, было найдено, что плотность петель в закаленном алюминии весьма близка к плотности выделений в сплаве; следовательно, вполне вероятно, что зародыши в закаленном сплаве образуются на дислокационных петлях. Результаты Вестмакотта и др. [101] (см. раздел 4. 2) показывают, что в закаленном сплаве имеются только скопления вакансий, тогда как образование дислокационных петель, по-видимому, происходит при кратковременном старении при повышенных температурах. Охлаждение на воздухе или закалка непосредственно до 200° С несомненно должны предотвращать зарождение дислокационных петель; число частиц выделений при этом должно быть гораздо меньше, чем при гомогенном зарождении.

Результаты, недавно полученные Сонье [148], несколько противоречат этой теории. Сонье изучал процесс старения сплава Al + 1,2% Si электронномикроскопическим методом непосредст-

венно на тонких пленках сплава и нашел, что плотность выделений ($10^{14}/\text{см}^3$) меньше плотности дислокационных петель ($10^{16}/\text{см}^3$). Он исследовал также старение тонких пленок сплава под микроскопом и не обнаружил связи между зарождением выделений и дислокационными петлями, петли исчезали до образования выделений. Такое же явление было обнаружено на состаренном массивном материале. По-видимому, согласно этим данным возможность зарождения кремниевых частиц на дислокационных петлях исключается, однако результаты Розенбаума и Тёрнбалла [64, 146], в частности эффекты, наблюдавшиеся вблизи границ зерен, определенно свидетельствуют о вакансионном механизме гетерогенного зарождения. Возможное объяс-

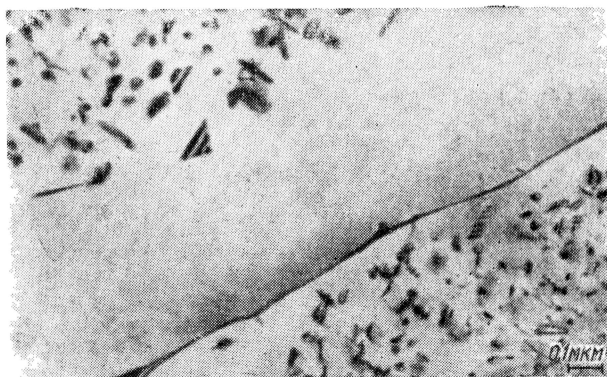


Рис. 46. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 1,2% Si после закалки в воде с 580°C и старения при 250°C 30 мин [148]

нение заключается в том, что наряду с дислокационными петлями в сплаве существуют и небольшие скопления вакансий, которые стабилизируются поглощением атомов кремния и могут действовать как зародыши кремниевых выделений.

На рис. 46 показано образование выделений в виде стерженьков, пластинок и треугольников вблизи границы зерна. Полосы внутри частиц являются дифракционным эффектом. Сонье предполагает, что они образуются параллельно плоскостям $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{112\}$. Это согласуется с рентгеновскими данными Розенбаума и др. [147], которые предположили, что выделения зарождаются равноосными и распределены случайным образом, однако растут преимущественно в определенных направлениях. Асимметрия свободных от выделений участков относительно границ зерна, хорошо заметная на рис. 46, будет обсуждена ниже (см. раздел 4.5).

Алюминий — магний — кремний. Эта система является псевдобинарной, так как соединение $Mg_2Si(\beta)$ чрезвычайно устойчиво. Процесс распада имеет следующие стадии [1]:

зоны игольчатой формы, параллельные $\langle 100 \rangle \rightarrow$ зоны игольчатой формы с упорядоченной структурой $\rightarrow \beta' \rightarrow \beta(Mg_2Si)$.

β -фаза имеет гранецентрированную кубическую структуру с параметром решетки $6,39 \text{ \AA}$.

Сонье и Миран [145] получили несколько электронных микрофотографий с выделениями β' -фазы, снятых на просвет с металлической фольги, однако наиболее полно эта система сплавов была исследована Томасом [149]. Он обнаружил в сплавах, состаренных при температурах не более 204°C , зоны игольчатой

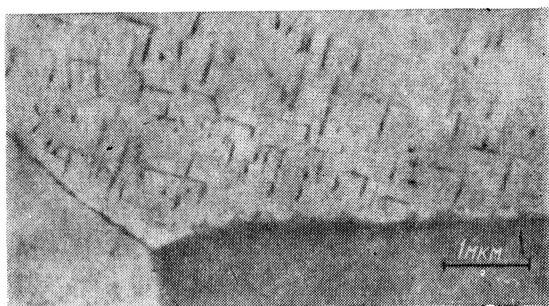


Рис. 47. Электронная микрофотография фольги сплава $Al + 1\% \text{ Mg} + 0,6\% \text{ Si}$ после закалки в воде с 550°C и старения при 288°C 10 мин [149]

формы диаметром около 60 \AA , длиной $200\text{--}1000 \text{ \AA}$ и плотностью выделений примерно $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^3$. Эти иглы параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$ матрицы. На электронограммах сплавов на этой стадии наблюдаются штрихи, что согласуется с результатами рентгеновского исследования Луттса [75]. При дальнейшем старении на дифракционной картине появляются отражения гранецентрированной кубической решетки со сверхструктурой, которая, по-видимому, соответствует β -фазе (рис. 47). Выделения растут, образуя стерженьки диаметром около 1000 \AA и длиной примерно 1 мкм . Одна часть стерженьков перпендикулярна поверхности фольги (небольшие темные точки на рисунке). Ориентационное соотношение таково:

$$[100]_{\beta'} \parallel [100]_{\text{матрица}}, [011]_{\beta'} \parallel [100]_{\text{матрица}}.$$

Дальнейшее старение приводит к образованию пластинок β -фазы из стержней β' -фазы, это превращение на начальной стадии по-видимому, является бездиффузионным. Образования

выделений на дислокациях не наблюдается, искаженная область вокруг зон игольчатой формы отсутствует. Томас [149] объясняет это очень небольшим несоответствием между структурами зон и матрицы.

Алюминий — цинк — магний. Эти сплавы представляют интерес в связи с тем, что они обладают наибольшей прочностью среди всех известных алюминиевых сплавов, однако они не представляют почти никакой практической ценности вследствие низкой пластичности и склонности к коррозионному растрескиванию. Оба вида разрушений носят межкристаллитный характер, а низкие свойства сплава объясняются наличием свободных от выделений зон вблизи границ зерен. Большая часть работ посвящена изучению влияния добавок различных элементов: меди, магния, марганца, хрома, серебра и т. д. на механические свойства и микроструктуру этих сплавов. На основании результатов рентгеновских исследований [175, 150] была получена следующая последовательность стадий при старении:

сферические зоны Гинье — Престона → упорядоченные зоны Гинье — Престона → $\eta' \rightarrow \eta$ ($\text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Ti}[(\text{AlZn})_{49}\text{Mg}_{32}]$). Варли, Дэй и Сендорек [151] на некоторых сплавах, состаренных при различных температурах, с помощью оксидных реплик исследовали существование свободных от выделений областей вблизи границ зерен. На полученных ими микроструктурах наблюдались белые пятна. Авторы установили связь между низкой пластичностью и наличием областей вблизи границ зерен, свободных от этих белых пятен, в сплавах, отпущенных при высоких температурах (135°С и 165°С). Сплавы, выдержанные при комнатной температуре, ковались также плохо, однако области, свободные от выделений, отсутствовали. Это было объяснено тем, что свободные от выделений зоны можно видеть лишь на фоне общего распада, который не наблюдается после старения при комнатной температуре. Критическая оценка этих результатов должна зависеть от интерпретации микроструктур с белыми пятнами, полученных с помощью оксидных реплик. Варли и др. полагают, что белые пятна соответствуют выделениям, хотя и не обязательно выявляют истинную форму и размеры выделений. Приведенные выше результаты показывают, что это неверно. Таким образом, наличие белых пятен вблизи границ зерен не означает, что отсутствуют области, свободные от выделений.

Польмир [152, 153] применил метод угольных реплик, с помощью которого можно получить более полную картину распределения выделений по сравнению с методом оксидных реплик. Добавка небольших количеств меди и особенно серебра улучшает пластичность сплавов системы Al — Zn — Mg. Микрофотографии Польмира показывают, что при этом структура распада становится более тонкой, а области, свободные от выделений, при высоких температурах старения исчезают (см. раздел 4.5)

Томас и Наттинг [154] изучали процесс распада в тройном сплаве Al—3,2% Zn, 2,5% Mg и в более сложных технических сплавах на этой основе. Они выявили следующую последовательность стадий при распаде:

сферические зоны Гинье — Престона $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$ (Mg- α_2).

В этом сплаве после кратковременного старения при 160° C диаметр зон Гинье — Престона составляет примерно 50 Å, а плотность распределения зон лишь около 10^{15} зон/см³. Это означает, что большинство растворенных атомов на этой стадии остается в растворе или образует небольшие скопления. Добавка меди к сплаву приводит к некоторому увеличению диаметров зон Гинье — Престона и к уменьшению плотности их распределения. Число зон постепенно возрастает во время старения, даже при образовании выделений η' -фазы, а структура в состоянии с максимальной твердостью представляет собой смесь двух фаз с преобладанием η' -фазы. В дальнейшем по мере укрупнения выделений зоны Гинье — Престона растворяются. Выделения η' -фазы расположены в плоскостях, параллельных {111}; электронографическое исследование показывает, что они имеют плотно упакованную гексагональную решетку. Искажений, связанных с когерентностью, не наблюдается. Параметры решетки η' -фазы: $a = 4,96$ Å и $c = 8,68$ Å [150], выделение имеет следующее ориентационное соотношение с матрицей:

$$(0001)_{\eta'} \parallel (111)_{Al}, [11\bar{2}0]_{\eta'} \parallel [1\bar{1}0]_{Al}.$$

Когерентная поверхность раздела, по-видимому, параллельна базисной плоскости ($2a\eta' = 9,92$ Å, $7d_{220(Al)} = 9,91$ Å), однако в направлении оси σ несоответствие составляет около 7%. Так как кристаллические структуры матрицы и выделения отличаются друг от друга, на боковой поверхности раздела пластинки должны существовать структурные дислокации, и поэтому выделение не может быть полностью когерентным. Мондольфо и др. [150] обнаружили на рентгенограммах штрихи в направлениях типа $\langle 111 \rangle$. Авторы предположили, что эти штрихи вызваны наличием зон Гинье — Престона, расположенных в плоскостях {111}. Однако результаты Томаса и Наттинга [154] не подтверждают существования двух стадий распада в этих сплавах; по-видимому, наблюдавшиеся Мондольфо и др. эффекты обусловлены либо малой толщиной пластинок η' -фазы, либо дефектами структуры выделения (подобны дефектам η' -фазы в сплавах Al — Ag).

Выделения η' -фазы в тройном сплаве быстро растут. На рис. 48 показана микроструктура сплава с максимальной твердостью, при толщине пластинок около 50 Å и диаметре примерно 150 Å, плотность выделений равна $\sim 2 \cdot 10^{16}$ /см³. Одна систе-

ма пластинок на этой микрофотографии перпендикулярна поверхности фольги и имеет вид темных игл. При длительном старении тройного сплава его микроструктура укрупняется, выделения представляют собой равновесную низкотемпературную фазу η ($MgZn_2$).

Добавки меди, марганца, магния и хрома не оказывают существенного влияния на форму и распределение выделений η' -фазы, но влияют на кинетику процесса распада; так, например, медь уменьшает скорость образования выделений η' -фазы, а магний и марганец оказывают противоположное воздействие, кривая твердости сложного сплава напоминает соответствующую кривую основного тройного сплава. Томас и Наттинг пришли к выводу, что медь, марганец и магний образуют твердый

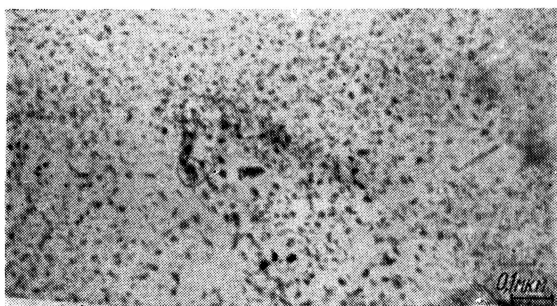


Рис. 48. Электронная микрофотография фольги сплава $Al + 3,2\% Zn + 2,5\% Mg$ после закалки в воде с $465^\circ C$ и старения при $160^\circ C$ 5 ч [154]

раствор в η' -фазе. С другой стороны, увеличение содержания легирующих элементов, увеличивает количество выделений на дислокациях. По-видимому, это вызывается двумя причинами. Сложный сплав содержит большие частицы интерметаллических фаз, нерастворяющихся при температурах, обычно применяемых для получения твердого раствора. В связи с этим после закалки возникают дислокации, обусловленные различием коэффициентов теплового расширения включений и матрицы.

Кан [155] показал, что соотношение гетерогенного и гомогенного распада возрастает с ростом пересыщения, т. е. с увеличением содержания легирующих элементов. На рис. 49 показано образование выделений на дислокационных линиях в сплаве системы $Al - Zn - Mg - Cu$. В отличие от сплавов системы $Al - Cu$ и $Al - Ag$ форма выделений и расстояние между ними являются совершенно случайными и не зависящими от вектора Бюргерса дислокаций. Увеличение содержания хрома в сложном сплаве, по-видимому, уменьшает количество гетерогенных выделений и приводит к образованию более равномерной струк-

туры внутри зерен. При этом также подавляется процесс рекристаллизации при термической обработке для получения твердого раствора, что, по-видимому, связано с влиянием нерастворимых частиц на границах зерен.

Недостаточную пластичность этого сплава обычно связывают с наличием слабых участков вблизи границ зерен. Томас и



Рис. 49. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 2,5\% \text{Zn} + 2,5\% \text{Mg} + 0,2\% \text{Cu}$ после закалки в воде с 470°C и старения в течение суток при 160°C [419]

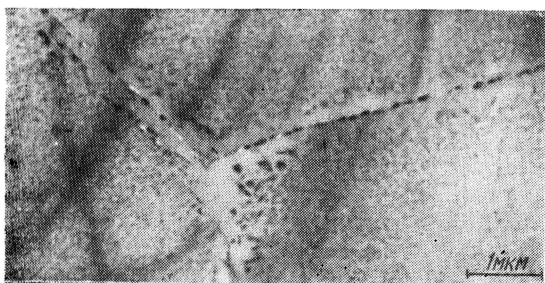


Рис. 50. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Al} + 3,2\% \text{Zn} + 2,5\% \text{Mg}$ после закалки в воде с 465°C и старения при 160°C 20 суток [154]

Наттинг наблюдали широкие свободные от выделений области вблизи границ зерен (рис. 50). Эта микрофотография показывает, что размер выделений на границе этой свободной области больше размера соответствующих выделений внутри зерен, следовательно, свободная от распада область не обеднена растворенными атомами. На начальной стадии выделения на границах зерен носят глобульный характер и разделены широкими промежутками, однако при приближении к состоянию с максимальной твердостью они растут и распространяются вдоль гра-

ницы, образуя почти непрерывную полосу. Томас и Наттинг считают, что эти изменения и приводят к хрупкости этого сплава, наибольшей в состоянии с максимальной твердостью.

Процессы распада в сплавах на основе $Al - Zn - Mg$ имеют сложный характер; в работе Томаса и Наттинга изучены лишь сплавы с определенным отношением цинка и магния. Влияние малых добавок на распад твердого раствора качественно понятно, однако детально это влияние не изучено.

Кобальтовые сплавы. Люкс и Болман [156] недавно провели предварительные рентгеновские и металлографические исследования сплава $Co - Cr - Mo$ и получили электронные микрофотографии, снятые на просвет с тонкой металлической фольги, на которых были видны небольшие частицы фазы выделения. Авторы предполагают, что структура этой фазы подобна структуре γ' -фазы в $Ni - Cr$ -сплавах.

Медь — бериллий. Сонье и Миран [145] на картинах электронной дифракции, полученных с тонких пленок сплавов $Cu - Be$, наблюдали интенсивные полосы в направлениях $\langle 100 \rangle$, что подтверждается и результатами рентгеновских работ, проведенных ранее. Однако авторам не удалось получить металлографических доказательств существования зон Гинье — Престона.

Структура этого сплава представляет интерес, поскольку при старении в нем наблюдается значительное возрастание твердости; она должна быть детально исследована методами электронной микроскопии на просвет.

Медь — кобальт. Этот сплав был довольно подробно исследован Ливингстоном [12, 157] с помощью измерения магнитных свойств (см. раздел 6.3). В матрице с гранецентрированной кубической решеткой были обнаружены маленькие выделения кобальта, имеющие сферическую форму (температура старения превышала температуру превращения Co). Бонар и Келли подтвердили этот результат с помощью электронномикроскопических исследований на просвет. На рис. 51 показана микроструктура со сферическими выделениями кобальта диаметром около 140 \AA , окруженными темными искаженными областями. Несответствие между решетками меди и кобальта составляет 2%, а кажущаяся асимметрия искаженных областей на этой микрофотографии вызвана дифракционным эффектом. Измеренный по электронным микрофотографиям диаметр выделений прекрасно согласуется с результатами Ливингстона (рис. 82).

Медные сплавы с внутренним окислением. Процесс внутреннего окисления довольно существенно отличается от распада пересыщенного твердого раствора, однако образующиеся при этом структуры довольно похожи [158]. Этот процесс заключается в высокотемпературной диффузии кислорода в сплав основного металла с небольшим количеством другого металла, оки-

сел которого характеризуется большой скрытой теплотой образования, например в медь, содержащую кремний. При этом внутри кристалла образуются частицы окиси кремния, размеры и распределение которых зависят от скорости проникновения кислорода. На поверхности кристалла, на которой скорость диффузии очень велика, размеры выделений малы, в центре размеры и расстояния между выделениями могут быть порядка нескольких микронов. Распределение выделений меняется быстрее вблизи поверхности и становится почти постоянным в центре образца, так что в этой области можно производить тщательные измерения прочности (раздел 13). Структура выделений внутренне окисленного сплава чрезвычайно устойчива, ее укрупнение поч-

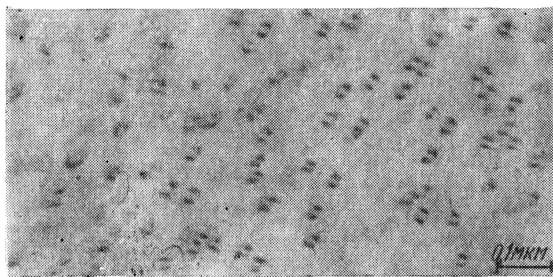


Рис. 51. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Cu} + 2\%$ Co после закалки в воде с 1000°C и старения при 600°C 10 ч

ти не наблюдается даже при температурах, близких к температуре плавления. В большинстве окисленных сплавов микроструктура настолько мелкодисперсна, что ее трудно разрешить в оптическом микроскопе; для изучения таких сплавов необходим электронный микроскоп. На медных сплавах можно получить угольные экстракционные реплики; Вуд [159] применил этот метод, чтобы выяснить, как изменение состава твердого раствора и температуры окисления влияет на размеры выделяющихся частиц и расстояния между ними. Небольшие частицы легче образуются при низких концентрациях твердого раствора, низкой температуре окисления и выделении окисла с высокой энтальпией [158].

Эшби и Смит [160—162] провели изучение структуры электронномикроскопическим методом на тонких пленках внутренне окисленных сплавов систем $\text{Cu} - \text{Si}$, $\text{Cu} - \text{Al}$ и $\text{Cu} - \text{Be}$. В сплавах $\text{Cu} - \text{Si}$ выделения кремния имеют сферическую форму, а электронографическое исследование показало, что они имеют аморфную структуру. На рис. 52 показана микроструктура сплава меди с 0,1% кремния, внутренне окисленного при

1000°С. Сферические частицы аморфной окиси кремния окружены узким темным кольцом. Темные области вокруг выделений объясняются как поля деформаций, а их кажущаяся асимметрия является дифракционным эффектом. По-видимому, этот контраст обусловлен упругими искажениями вокруг выделения, возникающими во время охлаждения с температуры окисления вследствие различий в коэффициентах теплового расширения матрицы и выделения. При высоких температурах искажения снимаются при миграции вакансий к поверхности раздела, однако при температуре ниже 300°С движение вакансий затруднено, вследствие чего появляются упругие искажения. При закалке сплава их снятие в результате миграции вакансий невоз-

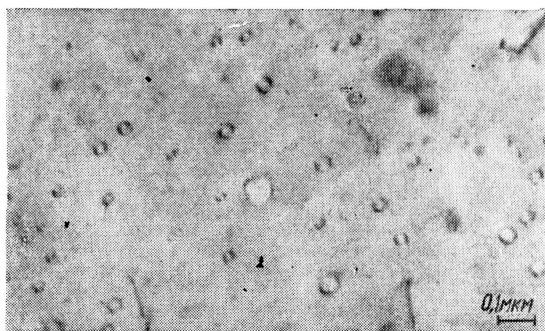


Рис. 52. Электронная микрофотография фольги сплава Cu + 0,1% Si, внутренне окисленного при 1000°С [336]

можно и они становятся достаточно большими для того, чтобы на поверхности раздела между частицей и матрицей могли зарождаться дислокации. Поэтому каждая частица окружена сложной сетью дислокаций.

На рис. 53 показаны цепи частиц окиси кремния, которые зародились на дислокациях. Эшби и Смит [162] считают, что это скорее случай преимущественного роста, чем преимущественного зарождения, так как для роста частицы окиси кремния необходим непрерывный источник вакансий, которые в данном случае образуются в результате восходящего движения дислокаций.

Характер выделения частиц Al_2O_3 в сплавах Cu—Al совершенно иной. Они образуются в виде маленьких треугольных пластинок, параллельных плоскостям $\{111\}$ матрицы, стороны которых параллельны направлениям $\langle 110 \rangle$. Поверхность раздела между частицами выделений и матрицей остается когерентной вплоть до толщины частицы порядка 80 Å.

На рис. 54 ясно видна треугольная форма выделений на не-сдвойникованном участке кристалла (темные ореолы появляются вследствие загрязнения углеродом частиц, выступающих с поверхности образца), а вблизи частиц внутри двойника можно видеть широкие напряженные области. Характер образования

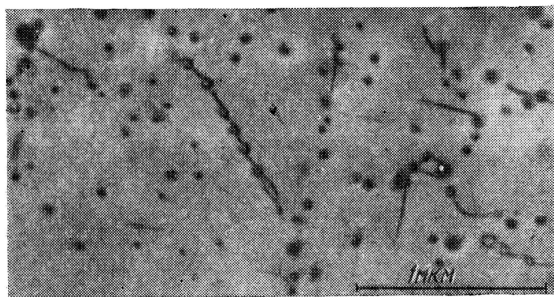


Рис. 53. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Cu} + 0,6\% \text{ Si}$, внутренне окисленного при 750°C [336]

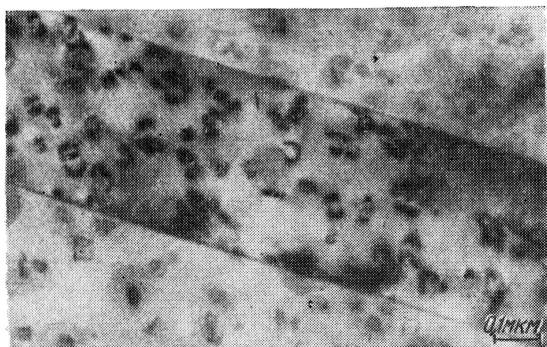


Рис. 54. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Cu} + 0,5\% \text{ Al}$ внутренне окисленного при 950°C [160]

частиц BeO в сплавах $\text{Cu} - \text{Be}$ такой же, как и частиц Al_2O_3 , хотя при одинаковых условиях окисления эти выделения имеют заметно меньший размер. Не было обнаружено преимущественного образования BeO и Al_2O_3 на дислокациях, так как в обоих случаях поверхность раздела выделения и матрицы на начальной стадии когерентна и, следовательно, эти частицы не нуждаются в вакансиях для роста. Связанные с частицами Al_2O_3 и BeO упругие искажения гораздо больше, чем вокруг SiO_2 , так как помимо напряжений термического происхождения,

имеются также значительные напряжения, обусловленные когерентностью поверхности раздела частицы и матрицы.

Преимущественное образование выделений на границах зерен во внутренне окисленных поликристаллах наблюдается лишь в том случае, когда выделения внутри зерен некогерентны. Так, в сплавах, содержащих частицы Al_2O_3 или BeO , отсутствуют значительные выделения по границам зерен вблизи по-

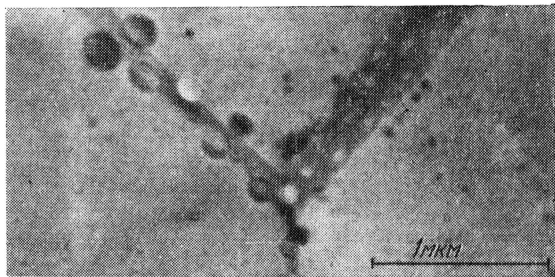


Рис. 55. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Cu} + 0,6\% \text{Si}$ внутренне окисленного при 650°C [161]; видно преимущественное зарождение окиси кремния на границе зерна с большей разориентацией

верхности образца, на которой частицы очень малы и их поверхности раздела когерентны, однако вблизи центра образца наблюдается выделение по границам зерен.

В сплавах $\text{Cu} - \text{Si}$ наблюдается распад по границам зерен по всему образцу, а вблизи этих границ появляются свободные от выделений участки (рис. 55). Эшби и Смит также объясняют это преимущественным ростом частиц, так как граница является хорошим источником вакансий.

Медь — гелий. Этот сплав готовится бомбардировкой меди альфа-частицами с последующим отжигом, позволяющим атомам гелия собираться и образовывать маленькие пузырьки [163]. Это приводит к значительному упрочнению сплава.

Этот сплав во многих отношениях подобен внутренне окисленным медным сплавам, так как рост гелиевых пузырьков из сильно пересыщенной матрицы должен регулироваться поступлением вакансий. Оптические микрофотографии показывают, что хорошими источниками вакансий являются поверхность и внутренние поры, в то время как границы зерен служат источниками и проводниками вакансий лишь при определенной структуре. Когда граница зерна действует как источник вакансий, вблизи нее образуется свободный от пузырьков участок (толщиной около 1 мкм) из-за отложения на границе атомов меди. Этот эффект заметен также вблизи внутренних пор. Рабо-

та Барнеса [420], проведенная электронномикроскопическим методом на тонких пленках, показала, что пузырьки гелия также образуются преимущественно на дислокациях (рис. 56). Эти пузырьки около 300 \AA в диаметре и выглядят как маленькие белые кружки на черных дислокационных линиях.

Медь — никель — железо. Этот сплав ведет себя как квази-бинарная система из меди и $\text{Ni} — \text{Fe}$. После закалки от темпе-

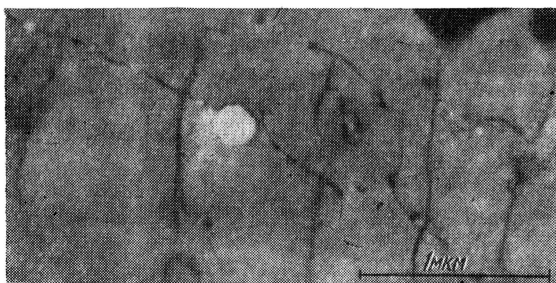


Рис. 56. Электронная микрофотография фольги алюминия, облученного альфа-частицами до получения концентрации гелия примерно 0,02% и затем отожженного в течение 1 ч при 550°C [420]

ратур, лежащих выше границы растворимости и старения, он распадается на две фазы — обогащенную и обедненную медью. На рентгенограммах Дебая — Шерера этого сплава наблюдаются дополнительные линии — «сателлиты», хорошо известные и по ряду других сплавов (раздел 5, 4).

Даниелем и Липсоном [164] было высказано предположение, что при распаде образуется периодическая структура из чередующихся слоев двух фаз, параллельных плоскостям $\{100\}$. Напротив, Гинье [165] считает, что при этом образуется структура, аналогичная зонам Гинье — Престона в сплавах $\text{Al} — \text{Ag}$, когда к слою, параллельному плоскости $\{100\}$, обогащенному медью, с обеих сторон примыкают два слоя, обедненных медью, причем и вся сложная зона когерентна с матрицей. Эти теории рассмотрены ниже (см. раздел 5. 4).

Бидерман и Кнеллер [166] провели рентгеновские и электронномикроскопические исследования распада нескольких сплавов системы $\text{Cu} — \text{Ni} — \text{Fe}$. Микроструктуры сплавов, полученные ими с помощью угольных реплик, доказывают существование периодической структуры, однако число слоев при этом оказалось порядка пяти — десяти. Измеренное по электронным микрофотографиям расстояние между слоями хорошо согласуется с вычисленными по «сателлитам» на рентгенограммах Дебая —

Шеррера. Эти результаты подтверждают модель Даниеля — Липсона.

Тафтон и Никлсон [167] с помощью метода тонких пленок исследовали распад сплава 60% Cu, 20% Ni и 20% Fe. На микрофотографии, представленной на рис. 57, в каждом зерне видны чередующиеся прослойки двух фаз, параллельные плос-



Рис. 57. Электронная микрофотография фольги сплава Cu + 20% Ni + 20% Fe после закалки в воде с 1050°С и старения при 800°С 15 мин [167]; видна «периодическая» структура в двух зернах

костям {100}. Эта необычная микроструктура будет более подробно рассмотрена в разделе 9.

Железо — углерод. Мы рассмотрим лишь выделение карбида железа из пересыщенного альфа-железа, за исключением выделения при отпуске мартенсита.

В первых работах по изучению выделения цементита из пересыщенного феррита были получены противоречивые результаты [1]. В дальнейшем Лесли, Фишер и Сен [168], Питч и Шрадер [169] использовали для проверки характера и структуры выделяющихся карбидов метод угольных экстракционных реплик. При высоких температурах старения (более 150°С) были обнаружены в основном дендриты. Электронографическим методом было показано, что это — Fe_3C , по-видимому, каждая ветвь дендрита состояла из группы стержней одинакового направления. Направление роста стержней соответствовало оси b орторомбической ячейки цементита. Лесли и др. на ранних стадиях старения наблюдали на репликах коричневые пятна, которые, по их мнению, свидетельствовали о существовании углеродных атмосфер вокруг дислокаций; на более поздней стадии они обнаружили несколько пластинок дендритных карбидов, которые, по-видимому, зародились на дислокациях. Было установлено, что при более высоких температурах старения присутствуют выделения L-образной формы и продолговатые пластинки цементита. На основании исследования методом реплик трудно

определить ориентационное соотношение фаз, однако Лесли и др. предположили, что дендритные выделения лежат в плоскостях $\{110\}$ объемноцентрированной кубической матрицы, а ветви дендрита — параллельны направлениям $\langle 111 \rangle$.

Недавно для изучения этого довольно сложного процесса распада был применен метод тонких пленок. Результаты, полученные Лесли и др. [168], а также Питчем и Шрадером [169] в



Рис. 58. Электронная микрофотография фольги сплава Fe + 0,23% С после закалки в воде с 690°С и старения при 100°С 100 ч [172]; видны дендриты ϵ -карбида, зародившиеся на дислокациях

основном были подтверждены. Оказалось, однако, что температурный интервал, в котором наблюдается образование дендритных карбидов, по-видимому, зависит от содержания углерода (а возможно, и азота) в железе. Хэйл и Мак Лин [170—172] наблюдали выделение дендритов в железе, содержащем 0,23% С, после старения при комнатной температуре и при 100°С, тогда как Хул и Могфорд [173] наблюдали их в железе с 0,019% С и 0,004% N лишь после старения при 200°С. В первом случае дендритные выделения зарождались на дислокациях, на второй стадии распада, после образования вокруг дислокации размытой темной зоны. Первая стадия, по-видимому, соответствовала образованию атмосфер вокруг дислокаций. Мак Лин и Хэйл применили специальный гониометр для образцов и показали, что видимая форма дендритных карбидов чрезвычайно чувствительна к ориентации фольги. Они нашли, что большинство дендритов состоит из небольших пластинок ϵ -карбида, которые растут вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ в плоскостях $\{100\}$ (рис. 58). Некоторые дендриты вытянуты вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, в плоскостях $\{110\}$. С помощью электронограмм, снятых с экстракционных реплик, было установлено, что это пластинки цементита. Плотность выделений ϵ -карбида в матрице оказалась наибольшей после быстрой закалки и старения при низких температурах. На рис. 59 пластинки ϵ -карбида имеют вид непра-

вильных дисков, часто на одном зародыше образуются группы, состоящие из трех пластинок. Вблизи границ зерен были найдены свободные от выделений зоны; это свидетельствует о том, что выделения зарождаются на скоплениях вакансий.

Смит [174] получил данные, аналогичные данным Мак Лина и Хэйла, но интерпретировал эти эффекты несколько иначе. Согласно Смицу вначале происходит выделение вакансий в матрице, приводящее к образованию дислокационных петель, а также на уже существующих дислокациях, а затем выделение карбида на дислокационных петлях. Наблюдаемый контраст действительно весьма напоминает контраст на дислокационных петлях в закаленных материалах, однако маловероятно, что эти



Рис. 59. Электронная микрофотография фольги сплава Fe + 0,23% С после закалки в воде с 690° С и естественного старения в течение 18 месяцев [172]; в плоскостях {100} матрицы видны неправильной формы пластинки ϵ -карбида

петли могут быть связаны с уже существующими дислокациями. Контраст внутри «петель», видимый на рис. 59, и эксперименты, описанные ниже, убедительно доказывают, что эти «петли» в действительности являются очень тонкими карбидными выделениями.

Хул и Могфорд [173] исследовали образцы сплавов после старения и одновременного старения и облучения потоком нейтронов. В обоих случаях наблюдались небольшие петли в плоскостях {100}, которые по мнению авторов представляли собой тонкие пластинки карбида, поскольку, во-первых, число и диаметр этих петель достигали определенных значений уже при небольших облучениях и оставались неизменными при дальнейшем облучении, в то время как концентрация вакансий продолжала расти, и, во-вторых, не наблюдалось образования петель после облучения в образцах, охлажденных с печью, в которых весь углерод успевал выделиться при охлаждении. По

измеренным значениям плотности распределения и размерам выделений и известным из литературы данным об избыточном углероде Хул и Могфорд рассчитали, что выделения представляют собой когерентные с матрицей частицы толщиной в один атомный слой и что атомы углерода находятся в положениях $(0, 0, \frac{1}{2})$ между плоскостями (100). При этом возникает смещение атомных плоскостей решетки примерно на 1 \AA в направлении, перпендикулярном кубической плоскости, что аналогично образованию дислокационного кольца с частичным вектором Бюргерса. Это предположение хорошо объясняет контраст, наблюдавшийся на Al—Si-сплавах после отпуска. Зоны Гинье—Престона, для которых смещение атомных плоскостей составляет около $0,4 \text{ \AA}$, наблюдаются лишь в виде острых игл, когда они расположены перпендикулярно плоскости пленки, однако выделения θ'' -фазы, для которых это смещение достигает $1\text{--}2 \text{ \AA}$, часто наблюдаются в виде замкнутых петель, когда они лежат под некоторым углом к поверхности пленки.

Хул и Могфорд [173] предположили, что выделения на дислокациях состоят из отдельных участков, подобно тому как это было высказано Фишером для сплавов Fe—N (см. рис. 61). Плотность выделений в матрице значительно увеличивалась при одновременном старении и облучении, достигая при этом около $2 \cdot 10^{14}/\text{см}^3$, тогда как при обычном старении плотность равна примерно $3 \cdot 10^{13}/\text{см}^3$. В образцах, подвергавшихся облучению после частичного старения, кроме начальной грубой структуры, образовавшейся после старения, появлялась вторая, тонкая структура выделений. Эти результаты объясняются зарождением выделений [175] в искаженных областях, образовавшихся при облучении, так как плотность выделений хорошо согласуется с плотностью искаженных областей, возникших до начала распада. Это согласуется также с предположением, что зарождение выделений в необлученных пленках происходит на скоплениях термических вакансий.

Лесли [176] изучал распад в сплавах Fe с 0,065% C, а также с 0,45% Mn и 0,08% C; полученные им результаты хорошо согласуются с результатами работы, описанной выше. Влияние Si и Mn на распад в сплаве Fe—C показано ниже:

Сплав	Fe—6,3%Si—C	Fe—C	Fe—0,45%Mn—C
Содержание углерода, %	0,13	0,065	0,080
Температура верхней границы метастабильной карбидной фазы, °C	600	150	<60
Температура, ниже которой в матрице происходит зарождение, °C	400	200	100

Эффективное пересыщение углеродом, очевидно, возрастает при введении кремния и уменьшается при введении марганца.

Предполагаемая последовательность стадий распада в этом сплаве такова: ϵ (метастабильный карбид, выделяющийся по плоскостям $\{100\} \rightarrow$ цементит (по $\{110\}$). Цементит выделяется, как правило, в виде дендритов, однако иногда и в виде других простых форм. Метастабильная фаза, по-видимому, заморо-

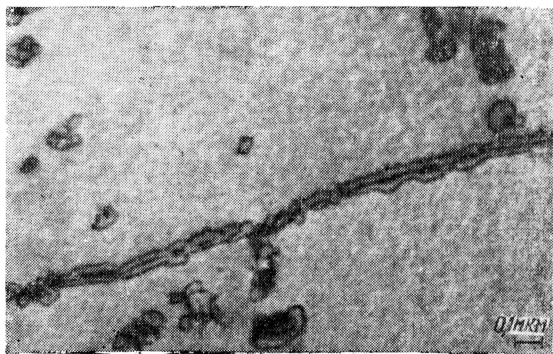
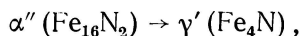


Рис. 60. Электронная микрофотография фольги сплава Fe + 0,12% N после закалки в соляном растворе с 600° С и старения при 125° С 10 мин; видна тонкая лента α'' -выделения, зародившегося на дислокации

дается в виде отдельных пластинок или групп пластинок на скоплениях вакансий.

Железо — азот. Результаты рентгеновского исследования, полученные Джеком и Максвеллом [177], позволили установить следующую последовательность выделения нитрида железа из пересыщенного феррита:



причем α'' имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку с параметром c , значительно большим, чем у ферритной матрицы. По мнению Джека [178], эта фаза должна выделяться в виде тонких пластин, параллельных плоскостям $\{100\}$ матрицы.

Электронномикроскопические исследования на просвет сплавов Fe — N, проведенные Фишером, а также Мак Лином и Хэйлом [172], подтвердили правильность приведенной выше последовательности; α'' -фаза выделяется по плоскостям $\{100\}$ матрицы, а также на дислокациях (рис. 60). Выделение на дислокации обычно имеет форму гладкой ленты, если же образец перед старением подвергался деформации, то выделение становится неровным (рис. 61).

Фишер полагает, что выделение образуется на дислокации только тогда, когда дислокация лежит в плоскости $\{100\}$. В слу-

чае ненарушенной дислокации образование выделения начинается на отрезке дислокации, лежащем в плоскости $\{100\}$, остальные части дислокации при этом поднимаются к этой плоскости, так что образуется непрерывная лента выделения. Когда сплав деформируют перед старением, линии дислокации в зна-



Рис. 61. Электронная микрофотография фольги сплава Fe + 0,12% N после закалки в соляном растворе с 600° С, пластической деформации и старения при 125° С 10 мин; видны неровные, прерывистые α'' -выделения, зародившегося на дислокации

чительной мере искажаются и образование выделений происходит только на отрезках дислокации, лежащих между порогами в плоскостях $\{100\}$.

Вследствие этого выделение получается неровным, состоящим из отдельных участков (см. рис. 61). Некоторые дислокации искажаются во время закалки. Этот тип выделений является общим для сплавов Fe—C и Fe—N. Выделения фазы α'' подобны метастабильным выделениям в сплавах Fe—C (большие изолированные области, без дислокаций, см. рис. 60 и 61), однако границы областей в случае Fe—N более гладкие и эти области не образуют скоплений.

При высоких температурах старения перед образованием выделений $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ наблюдается интересный эффект. Дефекты упаковки в о.ц.к. сплавах обычно неустойчивы, однако в Fe—N-сплаве после отпуска при 350° С появляются широкие участки с контрастом, характерным для дефектов упаковки (рис. 62). По мнению Фишера, это вызвано сегрегацией азота на дефектах в плоскостях $\{112\}$, что снижает энергию дефектов упаковки. Эта теория подтверждается тем, что в Fe—N-сплавах наблюдаются двойники. Скопления азота, вероятно, достигают толщины в несколько элементарных ячеек; при дальнейшем старении они служат зародышами больших выделений

γ' -фазы. Подобные эффекты наблюдались и в ниобии [185, 186].

Сплавы замещения железа. Хорнбоген [181—183] исследовал структуру дисперсионно твердеющих сплавов замещения железа с медью, фосфором, вольфрамом и молибденом, рентгеновским и электроннооптическим методами. Эти элементы имеют следующие атомные диаметры: α -Fe 2,48 Å; Cu 2,56 Å; Mo 2,72 Å; P 2,17 Å и W 2,74 Å.

В работе [183] Хорнбоген исследовал сплав железа с 1,08% меди, который при комнатной температуре представляет

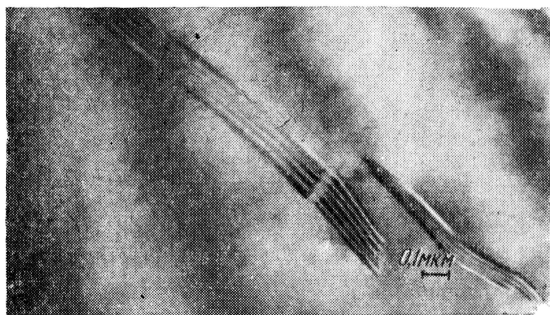


Рис. 62. Электронная микрофотография (в темном поле) фольги сплава Fe + 0,12% N после закалки в соляном растворе с 600°С и старения при 350°С 3 мин. Видно образование выделений на дефектах упаковки

собой пересыщенный твердый раствор, обогащенный медью, с гранецентрированной кубической решеткой. Характер процесса распада оказался одинаковым, как в сплавах (ϵ -фаза), закаленных из α , так и из γ -областей диаграммы состояний. После кратковременного старения при 600°С на экстракционных репликах наблюдаются сферические выделения диаметром около 90 Å. После длительного старения выделения принимают форму стерженьков с главными направлениями роста $\langle 110 \rangle_\epsilon$. На всех стадиях старения электронограммы, полученные с реплик, свидетельствуют о присутствии лишь гранецентрированной кубической фазы ϵ . Хорнбоген считает, что процесс распада начинается с образования сферических скоплений медных атомов в объемноцентрированной кубической решетке железа. После того как скопления достигают определенного размера, происходит спонтанное перестраивание решетки внутри них в гранецентрированную кубическую (ϵ -фаза). Только на этой стадии частицы выделения становятся некогерентными и могут быть

извлечены репликой. Дальнейшее изменение формы частиц от сферической к стержнеобразной, по-видимому, обусловлено влиянием энергии напряжений [6, 7].

Хорнбоген [181] наблюдал три типа распада в сплавах Fe—Mo: непрерывное выделение промежуточной фазы Fe_7Mo_6 при температурах старения выше 1000°C , прерывистое выделение η -фазы (богатого молибденом твердого раствора) в интервале температур от 500 до 1000°C и непрерывное выделение скоплений, которые затем превращаются в η -фазу при температурах ниже 500°C . Начальная стадия распада в тонких пленках, наблюдавшаяся под электронным микроскопом при низких температурах старения, заключается в образовании дислокационных петель диаметром около 800 \AA в плоскостях $\{100\}$ матрицы, с векторами Бюргерса, по-видимому, равными $a/2$ [111]. При дальнейшем старении атомы Mo диффундируют к дислокационным петлям и образуют тонкие диски выделений с неизвестной структурой. Эти выделения затем растут и превращаются в η -фазу с объемноцентрированной кубической решеткой. В приведенной работе наблюдалось равномерное скопление атомов молибдена по всей длине дислокационных петель, тогда как Эмбёри и Никлсон [123] показали, что в сплавах Al—Mg выделение наблюдается преимущественно на тех участках петель, которые являются чисто краевыми дислокациями. Исчерпывающий ответ на вопрос о причинах различия может быть получен только в результате дальнейшей экспериментальной работы, однако тот факт, что в сплавах FeC дислокационные петли были спутаны с выделениями, наводит на мысль, что «петли», наблюдавшиеся Хорнбогеном, возможно, были выделениями в плоскостях $\{100\}$, так же как в сплавах Fe—C и Fe—N. Поэтому кажущаяся сегрегация на петлях может быть дифракционным эффектом на утолщенных выделениях.

Прерывистое выделение η -фазы в сплавах Fe—Mo и весьма близкий к нему распад в сплавах Fe—W были изучены на монокристаллах [182]. Образование выделений начинается на дефектах матрицы, таких как субграницы, включения и линии скольжения. При прерывистом образовании выделений процесс распространяется от указанных точек, однако выделившаяся фаза присутствует в виде дисперсных частиц, а не образует слоистую структуру, типичную для реакций такого типа. Ориентировка матрицы в превращенных и непревращенных участках одинакова. Совершенно неожиданно кинетика процесса этого нового типа может быть описана теорией Тёрнбалла [184], рассматривающей скорость движения ячеистой границы области слоистых выделений различной ориентации, отделяющей ее от непревращенной матрицы. Эти результаты лучше всего объясняются повышенной скоростью диффузии на участке шириной около 1000 \AA вблизи границы. Хорнбоген считает, что подобный

эффект может создаваться упругими и пластическими деформациями матрицы, вызванными разностью объемов исходной и η -фаз.

По-видимому, лучше сказать, что процесс распада в сплавах Fe—Mo и Fe—W определяется гетерогенным зарождением, так как термин «прерывистое выделение» обычно применяют для выделений на четкой поверхности раздела, подобной границе зерен с большим углом разориентировки, например при образовании перлита из аустенита.

Никелевые сплавы. Несмотря на то что сплавы на основе никеля используют в основном как жаропрочные, полезно сравнить их микроструктуру с микроструктурой сплавов алюминия и меди. Наиболее важный промышленный никелевый сплав содержит 15—20% Cr, что делает его устойчивым к окислению, до 10% Fe и добавки титана и алюминия в качестве упрочняющих компонентов. Некоторые сплавы никеля содержат до 30% Co в твердом растворе, обычно заменяющем никель и небольшие добавки молибдена и ниобия как дополнительные упрочняющие компоненты. Имеются также стали, содержащие 25% Ni и такие же легирующие добавки, как и в сплавах на основе никеля, с приблизительно такими же значениями твердости.

Мананк с сотрудниками [185—188] на рентгенограммах различных никелевых сплавов наблюдали отражения — «сателлиты» (раздел 5.4), которые были обусловлены образованием выделений γ' (Ni₃Al)-фазы в виде маленьких кубиков или пластинок. В богатых титаном сплавах наблюдается вторая стадия распада, соответствующая прерывистому выделению плотноупакованной гексагональной фазы η (Ni₃Ti). γ' -фаза, обладающая упорядоченной гранецентрированной кубической структурой с параметром решетки, очень близким к параметру решетки матрицы, может растворять большие количества никеля, хрома и титана.

Михалисин и Деккер [189] исследовали некоторые сплавы системы Ni—Ti—Al электронномикроскопическим методом с помощью реплик и показали, что γ' -фаза существует в качестве метастабильной фазы даже в бинарном сплаве Ni—Ti. Во всех сплавах эта фаза выделяется в виде маленьких частиц кубической формы, грани которых параллельны плоскостям {100}, причем кубики расположены рядами вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. В сплавах, содержащих Ti, выделения γ' -фазы растворяются и образуется фаза η (Ni₃Ti) в основном путем прерывистого выделения, однако зародыши этой фазы имеются также и внутри зерен. Михалисин и Деккер считают, что η -фаза внутри зерен зарождается на дефектах упаковки; они показали, что распад с выделением этой фазы усиливается, если перед старением сплав был подвергнут холодной деформации. Замена

титана алюминием в ряде сплавов стабилизирует γ' -фазу и подавляет прерывистое выделение η -фазы. Прочность этого сплава связана с выделением γ' -фазы, при образовании η -фазы наступает ее снижение. Некоторые из результатов были подтверждены в работе [189], недавно проведенной электронномикроскопическим методом на тонких пленках сплава.

На рис. 63 показаны ряды кубических выделений γ' -фазы, образовавшиеся при непрерывном выделении, и большие пластинки η -фазы, образовавшиеся при прерывистом выделении.

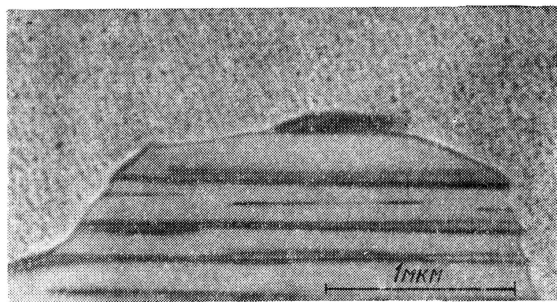


Рис. 63. Электронная микрофотография фольги сплава Ni + 20% Cr + 6,1% Ti после закалки в воде с 1150°С и старения при 750°С 32 ч [190]; видно непрерывное образование выделения γ' -фазы и прерывистое — выделений фазы η (Ni_3Ti)

Бюккле, Дженти и Мананк [186, 188] также с помощью метода реплик исследовали некоторые никелевые сплавы. Микрофотографии Ni — Si, Ni — Cu — Al-сплавов и сплавов 80% Ni + 20% Cr, содержащих титан и алюминий, полученные ими, подобны микрофотографиям рис. 63, однако для сплавов Ni — Al, Ni — Al — Ti и Ni — Ti выделения γ' -фазы имеют вид больших пластин, параллельных плоскостям {100}, причем каждая пластина состоит из группы маленьких кубических выделений γ' -фазы. Несоответствие решеток выделения и матрицы в этой группе сплавов составляет 0,5—1%, в то время как для Ni — Cr-сплавов оно менее 0,3%. По мнению Мананка, этим и объясняется изменение микроструктуры, так как, по заключению Набарро [6, 7], упругие напряжения вокруг выделения сводятся к минимуму, если оно имеет форму пластинки (см. разделы 2 и 9). Очевидно, это наиболее важно для группы сплавов с большим несоответствием решеток; именно этим эффектом объясняется образование скоплений кубических частиц γ' -фазы в виде больших пластин. Микрофотографии Бюккле и др. [186] сплава системы Ni — Ti — Al весьма похожи на микрофотографии Михалисина и Деккера [189], однако объяснение, данное первыми авторами,

кажется более убедительным, так как ими было выполнено детальное исследование сплавов с различной ориентировкой поверхности образцов. На микрофотографиях видно, что кубики γ' -фазы расположены рядами вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, причем на микрофотографиях, снятых с пленок, поверхность которых параллельна плоскости $\{100\}$ (рис. 64), ясно видны три ориентировки групп выделений γ' -фазы.

Образование выделений внутри зерен в промышленных сплавах на основе Ni—Cr происходит почти так же, как и для сплава Ni—Cr—Ti—Al [191—193], мелкодисперсные кубические вы-

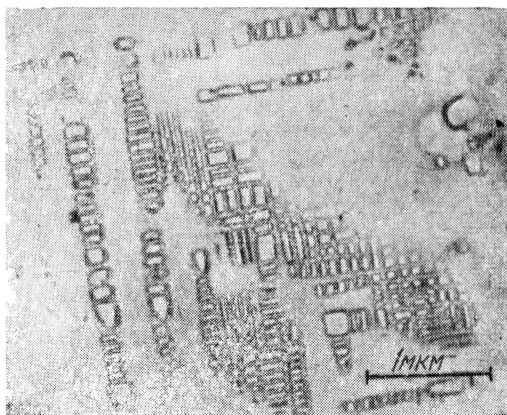


Рис. 64. Электронная микрофотография (угольной реплики) сплава Ni с 9,26% Ti после закалки в воде с 1080°С и старения при 800°С 64 ч [186]; ориентация поверхности образца близка к $\{100\}$; видны три ориентировки выделений γ' -фазы кубической формы, расположенные в виде дисков в плоскостях $\{100\}$

деления γ' -фазы, содержащей многочисленные растворенные элементы, расположены рядами вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ по плоскостям $\{100\}$; при длительном старении появляются изолированные пластинки η -фазы. Одной из особенностей некоторых промышленных сплавов является чрезвычайно большая устойчивость мелкодисперсных выделений γ' -фазы; это приводит к тому, что твердость в течение длительного времени сохраняет максимальное значение. Основное отличие промышленных сплавов от сплава Ni—Cr—Ti—Al заключается в образовании карбидов на границах зерен. В некоторых сплавах происходит прерывистое выделение $Me_{23}C_6$ -фазы со структурой типа $Cr_{23}C_6$, содержащей в растворе никель и железо (рис. 65). Форму выделений,

показанную на этой микрофотографии, можно объяснить теорией прерывистого выделения (см. раздел 4.5), однако чаще карбиды имеют глобулярную форму.



Рис. 65. Электронная микрофотография фольги сплава «нимоник 75» после закалки в воде с 1200° С и старения при 750° С 16 ч [190]; видно прерывистое образование выделений карбида $Me_{23}C_6$

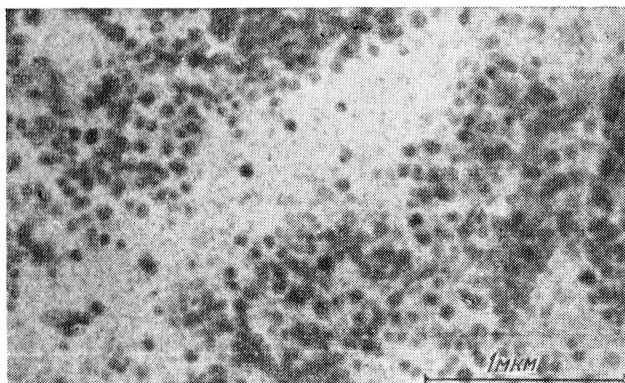


Рис. 66. Электронная микрофотография экстракционной угольной реплики сплава «нимоник 90» после охлаждения на воздухе с 1080° С старения при 700° С 16 ч и снова охлаждения на воздухе [192]; видны выделения γ' -фазы и свободная от выделений зона на границе зерна. Наблюдаются очень мелкие частицы γ' -фазы между более крупными выделениями, а также в зоне, свободной от выделений

Выделение богатых хромом карбидов на границе зерна создает обедненную хромом зону с обеих сторон границы, что в свою очередь приводит к образованию зоны, свободной от выде-

лений γ' -фазы (рис. 66). По-видимому, это связано с повышенной растворимостью титана и алюминия в свободном хrome [192]. Другой особенностью является большое число очень мелких выделений γ' -фазы между более крупными частицами γ' -фазы. Они образуются после старения во время охлаждения на воздухе, так как с понижением температуры уменьшается растворимость титана и алюминия. То, что они образуются сначала в зоне, свободной от выделений, является подтверждением приведен-

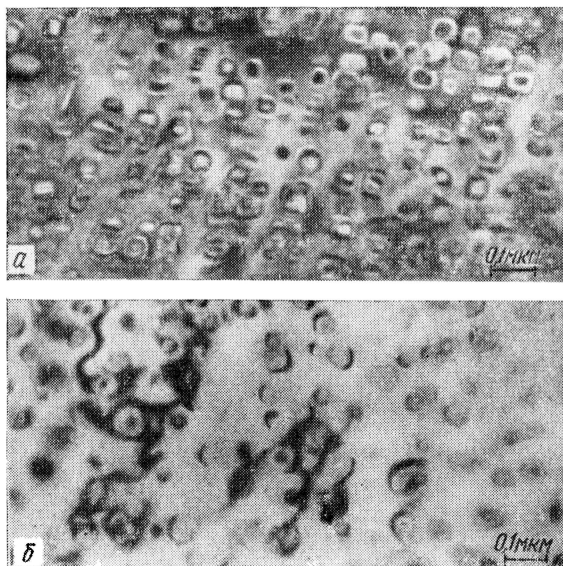


Рис. 67. Электронные микрофотографии фольг:

а — сплава Ni + 20% Cr + 6,1% Ti, после закалки в воде с 1150° С и старения при 750° С 168 ч [190]; видны частицы γ' -фазы кубической формы. Несоответствие решеток ~0,3%; *б* — сплава Fe + 25% Ni + 15% Cr + 3,5% Ti после закалки в воде с 1200° С и старения при 800° С 35 ч [195]; видны частицы сферической γ' -фазы. Несоответствие решеток менее 0,1%

ного выше объяснения. Наличие тонких вторичных выделений γ' -фазы является особенностью большинства промышленных сплавов, так как образцы с большими сечениями не могут охлаждаться достаточно быстро для подавления этого процесса.

Форма отдельных выделений γ' -фазы в различных сплавах изменяется от правильных сфер до правильных кубиков, причем в большинстве сплавов частицы имеют какую-то промежуточную форму (см. например, рис. 66). Хагель и Битти [191] высказали предположение, что сферы образуются при несоответствии решеток γ' -фазы и матрицы менее 0,5%, а кубики, — когда оно со-

ставляет 0,5—1,0%. При несоответствии более 1% выделение γ' -фазы подавляется и происходит только прерывистое выделение.

Пикеринг [194] обратил внимание на то, что форма выделения зависит также от размеров частиц, так как частицы малых размеров имеют чаще форму сфер, а больших — кубиков. Это может быть связано с потерей частицей когерентности на промежуточной стадии или недостаточным разрешением реплики при малых размерах частиц. В работе, проведенной недавно методом тонких пленок [190, 195], было показано, что существуют обе формы. На рис. 67, *а* показаны кубические выделения в сплаве никеля с 20% хрома и 6,1% титана, а на рис. 67, *б* — сферические — в стали с 25% никеля, 15% хрома, 3,5% титана. Неясно, являются ли кубические выделения на рис. 67, *а* когерентными с матрицей, сведения о том, что на ранних стадиях старения они имели сферическую форму, отсутствуют. По-видимому, предложенный Хагелем и Битти [191] критерий правилен, но в том случае, когда несоответствие решеток близко к 0,5%, форма частиц может измениться в ходе старения.

4.4. Зарождение выделений на дислокациях

Одной из основных особенностей распада, выявленной электронномикроскопическими исследованиями, является гетерогенный характер распада как на границах зерен, так и внутри их. Рассмотрим теперь влияние дислокаций на образование выделений.

Влияние энергии искажений. Уравнение для свободной энергии при гомогенном зарождении выделений имеет следующий вид:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{объем}} + \Delta F_{\text{поверхн}} + \Delta F_{\text{напр}}. \quad (4.1)$$

Если матрица метастабильна по отношению к выделению, $\Delta F_{\text{объем}}$ — отрицательна, а $\Delta F_{\text{поверхн}}$ и $\Delta F_{\text{напр}}$ — положительны, и ΔF изменяется в зависимости от радиуса зародыша, как показано на рис. 68, *а*. В пересыщенном сплаве энергия активации образования выделений у дислокации меньше, так как несоответствие решетки выделения может быть частично или полностью компенсировано дислокацией. Кан [155] рассмотрел эту задачу для цилиндрического некогерентного выделения, когда ось цилиндра параллельна дислокации. Он предположил, что влияние зарождения на дислокации сводится к изменению знака $\Delta F_{\text{напр}}$ [уравнение (4.1)], который он связывает с энергией напряжений вокруг дислокации. Результаты расчета показаны на рис. 68, *б*; *А* и *В* — кривые, построенные на основании уравнения (4.1) для различной степени пересыщения. Кривая *А* отвечает небольшому стабильному зародышу (минимум на кривой *А* соответствует дислокации, окруженной атмосферой Коттрелла). Делингер [196] назвал это состояние «предзародышем». Причину такого наиме-

нования легко понять, сравнив эту кривую с кривой *B*, которая показывает изменение свободной энергии при более высоком пересыщении. В данном случае отсутствует барьер зарождения для бездиффузионного фазового превращения, если же процесс идет с изменением состава, то скорость образования выделения будет определяться только диффузией. Когда барьер зарождения все же существует, то (например, кривая *A* на рис. 68, б), как показал Кан, отношение энергий активации *Q* для зарожде-

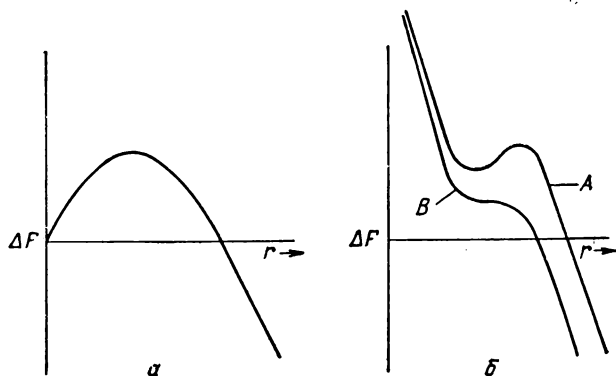


Рис. 68. Зависимость свободной энергии ΔF системы от радиуса r сферического зародыша второй фазы [155]:

a — для гомогенного зарождения; *б* — для гетерогенного зарождения на дислокации

ния на дислокации и для гомогенного зарождения в случае краевой дислокации меняется следующим образом:

$$\frac{Q_{\text{дисл}}}{Q_{\text{гомоген}}} = f \left(\frac{Gb^2 \Delta F_{\text{объем}}}{2\pi^2 \gamma^2 (1-\nu)} \right), \quad (4.2)$$

где b — вектор Бюргерса дислокации, γ — энергия поверхности раздела выделения и матрицы, ν — коэффициент Пуассона. Для винтовой дислокации это отношение меньше в $(1-\nu)$ раз. Графически уравнение (4.2) представлено на рис. 69 [159]; α представляет собой правую часть уравнения. Этот график показывает, что выделение на дислокациях становится более выгодным с ростом вектора Бюргерса дислокации и с увеличением пересыщения (большие значения $\Delta F_{\text{объем}}$); оно также более выгодно на краевых дислокациях, чем на винтовых. При $\alpha = 1$, $Q_{\text{дисл}}$ становится равной нулю, и барьер зарождения для выделения на дислокациях исчезает. Это условие соответствует кривой *B* на рис. 68, б. Подставив значения параметров в уравнение (4.2), Кан показал, что скорость образования выделений на дислокациях больше скорости гомогенного выделения приблизительно в

10^{78} раз — это значение дает представление о порядке рассматриваемых величин.

Некоторые выводы Кана были проверены экспериментально. Например, было показано, что число выделений, образовавшихся на сплавах Al — Zn — Mg [197] на дислокациях, возрастает с повышением концентрации, а выделения в сплавах Al — Mg образуются только на чисто краевых участках дислокационных петель. Однако эта модель слишком упрощена, чтобы с ее помощью можно было объяснить все полученные результаты. Например, иногда распад на дислокациях оказывается более интенсивным при более высоких температурах старения (т. е. при меньшем пересыщении) [113, 197]. Это объясняется тем, что рост выделений играет такую же важную роль, как и их зарождение. При небольшом пересыщении выделения, зарождающиеся на дислокациях, быстро растут, и успевают поглотить растворенные атомы из участков, примыкающих к дислокациям, прежде чем начинается гомогенное образование выделений. Поэтому выделения на дислокациях оказываются крупнее, чем матричные выделения, причем они окружены свободными от выделений участками, которые позволяют обнаружить их на микрофотографии. При сильном пересыщении зарождение на дислокациях, по-видимому, является еще более благоприятным, однако гомогенное зарождение также происходит столь бурно, что размеры гетерогенно зародившихся выделений не превышают средних размеров выделений. Следовательно, влияние дислокаций оказывается наибольшим при средних пересыщениях; в этом и заключается причина существования сплавов с высоким сопротивлением ползучести [204].

Необходимо отметить, что энергия выделения на дислокации не ниже энергии выделения такого же типа в матрице, так что первое вовсе не должно расти за счет растворения последнего. В теории Кана принято, что все выделения — одного и того же типа, однако это не всегда верно для сплавов, в которых имеется несколько стадий распада. Поскольку дислокация, по-видимому, не способствует зарождению когерентного выделения, то типичная микроструктура этих сплавов состоит из зон Гинье — Престона в матрице и промежуточных выделений на дислокациях (см. рис. 28 и 35). В этом случае выделения на дислокациях стремятся расти за счет матричных выделений.

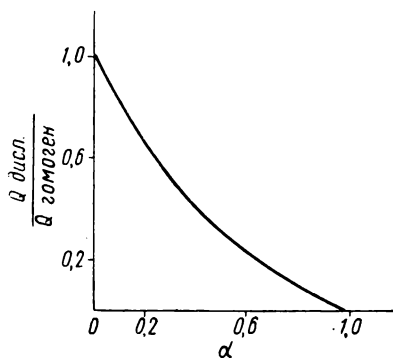


Рис. 69. Зависимость отношения энергий активации для гетерогенного и гомогенного зарождения выделения от параметра α

Другой вариант теории Кана относится к частично когерентным выделениям. Дислокация может частично скомпенсировать несоответствие решеток выделения и матрицы, если вектор Бюргера дислокации параллелен вектору несоответствия выделения (раздел 2). Точнее говоря, выделение не образуется на дислокации, если вектор Бюргера дислокации перпендикулярен вектору несоответствия выделения.

Примером являются выделения θ' -фазы в сплаве Al — Cu, которые представляют собой пластинки, параллельные плоскости {100}. Три ориентировки этих выделений имеют векторы несоответствия вдоль направлений типа [100] (раздел 2). Обычно вектор Бюргера скользящих дислокаций в гранецентрированной кубической решетке равен $a/2$ [110], так что вектор несоответствия одного типа выделений [в данном случае (001)] перпендикулярен вектору Бюргера дислокации. В разделе 4.3 показано, что на любой дислокации наблюдаются выделения θ' -фазы только двух ориентировок и что отсутствующую ориентировку можно предсказать на основе указанного выше соображения. Таким же образом было проанализировано образование выделений на дислокациях в других случаях.

Никлсон и Наттинг [52] показали, однако, что γ' -фаза в сплавах Al — Ag выделяется на дислокациях по обычным плоскостям, когда векторы несоответствия и Бюргера взаимно перпендикулярны. Это привело авторов к предположению о зарождении на дефектах упаковки (см. раздел 4.3).

Большая часть наших рассуждений посвящена тем случаям, при которых выделение ускоряется присутствием дислокаций. Другая картина наблюдается в сплавах Al — Mg, в которых на призматических петлях образуются небольшие выделения цилиндрической формы. Очевидно, что эти стержни выделяются негомогенно; по-видимому, единственный способ их образования — гетерогенное зарождение. Поэтому возможно, что в некоторых случаях дислокационная структура стабилизирует фазы, которые не могут существовать в свободной от дефектов матрице. Тем самым открывается интересная возможность полного изменения последовательности стадий распада в сплаве путем создания искусственной дефектной структуры. Первым примером этого может служить влияние облучения на выделение в сплавах Fe — C [173]; другие примеры будут рассмотрены в разделе 7 и 8.

Другим фактором, влияющим на образование выделений на дислокациях, является положение плоскости, в которой расположена дислокационная линия. В некоторых случаях это влияет на место образования выделения; например, на рис. 27, а, видно, что выделения θ' -фазы (100) зарождаются там, где дислокационная линия лежит в плоскости (100), рис. 27, б (D), показывает, что выделения (001) образуются в одних и тех же положениях на последовательных витках спирали. Этот эффект на-

блюдается и при выделении фазы α'' на дислокациях в сплавах Fe—N (см. рис. 60 и 61).

Зарождение на дефектах упаковки. Сузуки [135] обратил внимание на то, что равновесная концентрация растворенных атомов у дефекта упаковки отлична от соответствующей концентрации в матрице вследствие изменения кристаллической структуры. Сегрегация растворенных атомов на дефекте упаковки может привести к образованию выделения, кристаллическая структура которого подобна структуре дефекта. В другом случае на дефекте упаковки может образоваться выделение с новой структурой, такой, которая не может зародиться в матрице.

Первый пример образования выделений на дефектах упаковки был обнаружен в деформированных сплавах Pb—Ag Гайденрайхом [199]. Равновесное выделение в этом сплаве имеет гранецентрированную кубическую структуру, однако Гайденрайх с помощью рентгеновского метода показал, что при старении деформированного материала возникает аномальная фаза с плотноупакованной гексагональной решеткой. Он предположил, что выделение этой фазы зарождается на тонком слое с плотноупакованной гексагональной структурой, представляющем собой дефект упаковки в гранецентрированной кубической матрице свинца.

Подобный же эффект наблюдается в сплавах Al—Ag [52] (см. раздел 4.3). Интересно, что в обоих случаях матрица обладает дефектами упаковки с высокой энергией и частичные дислокации находятся на расстоянии друг от друга, равном одному или двум векторам Бюргерса; по мнению Коттрелла [200], в таком случае сегрегация растворенных атомов должна вызывать постепенное уширение дефекта. Выделение с гексагональной плотноупакованной структурой в сплаве Pb—Ag образуется только на дислокациях; возможно также, что γ' -фаза в сплавах Al—Ag зарождается в виде небольших стерженьков только на спиральных дислокациях, которые затем вырастают в пластинки по всему кристаллу (см. 4.3). Косвенное свидетельство образования выделений на дефектах упаковки в сплаве с низкой энергией их было получено Михалисиным и Деккером [189]. Они показали, что внутри зерен количество выделений равновесной фазы η (Ni_3Ti) в сплавах Ni—Ti—Al резко возрастало, если перед старением сплав подвергали пластической деформации. Так как η -фаза имеет гексагональную структуру, а никелевая матрица — гранецентрированную кубическую, то весьма вероятно, что это случай зарождения на дефектах упаковки. Сегрегация на дефектах упаковки также наблюдается в объемноцентрированном кубическом сплаве Fe—N и в загрязненном ниобии [179, 180] (см. раздел 4.3).

Дислокации как источники и ловушки вакансий. Многие выделения имеют иную плотность, чем матрица, из которой они образуются. Поэтому не удивительно, что выделение на дислока-

циях иногда обусловлено тем, что дислокация действует как источник или ловушка вакансий. Примеры этого наблюдаются во внутренне окисленных сплавах $\text{Cu} - \text{Si}$, в которых SiO_2 выделяется на дислокациях [162] (рис. 53). Этот эффект не обнаруживается во внутренне окисленных сплавах $\text{Cu} - \text{Al}$ и $\text{Cu} - \text{Be}$, в которых выделения на начальной стадии имеют когерентные поверхности раздела с матрицей, и вакансии для роста им не нужны. Частицы SiO_2 некогерентны, а так как их плотность составляет лишь $1/3$ плотности матрицы, то для их роста требуется интенсивное поступление вакансий. Вакансии могут обеспечиваться восхождением краевых дислокаций.

Подобный эффект наблюдался Барнесом в облученных альфа-частицами алюминии и меди [163]. Гелиевые пузырьки могут выделяться лишь с помощью вакансий, и было обнаружено, что некоторые дислокации служат источниками вакансий. Поэтому вдоль дислокационных линий образовывались ряды пузырьков, как показано на рис. 56.

Другим эффектом, который может быть объяснен вакансионным механизмом, является образование больших стержневидных выделений в сплавах $\text{Al} - \text{Mg}$ (см. раздел 4.3). Выделение β' -фазы, вероятно, происходит на дислокационных петлях внедрения, зарождающихся как под действием термических напряжений сжатия вокруг нерастворимых частиц, так и под действием напряжений вокруг растущей β' -фазы, плотность которой гораздо меньше плотности матрицы. Образование выделений такого типа происходит тогда, когда создаваемые при росте частицы напряжения не снимаются миграцией вакансий, например при образовании карбидов путем диффузии внедренных атомов углерода и выделений в сплавах замещения, когда вакансии аннигилируют на дислокациях. Последнее наблюдается в сплавах $\text{Fe} - \text{Mo}$ и $\text{Fe} - \text{W}$, в которых Хорнбоген [182] наблюдал «прерывистое» образование выделений, начинающееся с полос скольжения.

Выделения в сплавах этой системы имеют меньшую плотность, чем матрица; изменения ориентировки матрицы во время образования выделения не происходит, имеются указания о существовании больших упругих и пластических деформаций (см. раздел 4.3). Все это в равной степени относится и к распаду в сплавах $\text{Al} - \text{Mg}$.

Необходимо рассмотреть свойства дислокации после того, как на ней образовался зародыш выделения. Если выделение частично когерентно, дислокация является структурной дислокацией на поверхности раздела выделения и матрицы. Следовательно, она является частью выделения и не может быть свободно оторвана при пластической деформации, однако ее участки между выделениями при достаточно высоких напряжениях могут действовать как источники Франка — Рида. Если выделение некогерентно, то единичная дислокационная линия может снять

столь малую часть несоответствия на поверхности раздела, что возможен ее отрыв при пластической деформации: например, на рис. 53 видна дислокационная линия вокруг некогерентных частиц SiO_2 .

4.5. Образование выделений на границах зерен

Выделения на границах зерен могут превратить потенциально высокопрочный сплав в бесполезный хрупкий материал [20, 154]. Это обычно связано с образованием непрерывной пленки хрупкой фазы выделений на границах зерен или с появлением мягкой «свободной зоны» вблизи границ зерен, в то время как внутренние части зерен остаются прочными. Электронная микроскопия позволила получить широкую информацию об основных чертах этого явления.

К выделению на границах зерен может быть применена классическая теория гетерогенного зарождения [12]. При зарождении на границах зерен $\Delta F_{\text{поверхн}}$ в уравнении (4.1) уменьшается из-за наличия границы зерна. Может также несколько уменьшиться и $\Delta F_{\text{напр}}$. Это уменьшает значение ΔF , в результате чего создается возможность для зарождения равновесной фазы на границах зерен даже при низких температурах старения. Выделение на границе зерна при этом оказывается в более низком энергетическом состоянии, чем зоны или промежуточные выделения, образующиеся внутри зерен; поэтому данное выделение во время старения будет увеличиваться в размерах за счет растворения выделений внутри зерен. Кроме того, выделения на границах зерен часто зарождаются раньше выделений внутри зерен и могут поглощать растворенные атомы из зерна. Классическая теория образования выделений предполагает, что эти эффекты являются причиной появления «свободной зоны» вблизи границ зерен. Электронномикроскопическим методом было показано, что это не всегда так.

Результаты Розенбаума и Тернбалла [65, 146] (см. раздел 4.3) по исследованию образования свободной от выделений зоны вблизи границ зерен в сплавах Al — Si сводятся к следующему:

1. Ширина свободной от выделений зоны увеличивается при уменьшении скорости закалки, хотя количество выделений на границах зерен при этом почти не изменяется.

2. Выделения на границе «свободной зоны» крупнее, чем внутри зерен (см. рис. 45 и 50); это означает, что они могут поглощать избыточные растворенные атомы из этой зоны.

3. Если сплав перед старением деформировали, то выделения наблюдаются и вблизи границ, а «свободная зона» отсутствует.

Отсюда мы заключаем, что в данном сплаве «свободная зона» свободна только от зарождений выделений, т. е. от какого-то типа вакансионных дефектов, тогда как концентрация растворенных атомов здесь такая же, как в пересыщенном твердом рас-

творе внутри зерен (концентрация избыточных вакансий равна примерно 10^{-4}), миграция этих вакансий к границе зерна не может оказать заметного влияния на концентрацию растворенных атомов, равную примерно 10^{-2} . В «свободной зоне» фактически отсутствуют лишь вакансии, поэтому лучше применять термин зона «свободная от выделений».

Никлсон и Эмбёри показали, что результаты Розенбаума и Тёрнбалла применимы и к другим алюминиевым сплавам. Они исследовали следующие три случая:

1. Когерентные зоны Гинье — Престона образуются в матрице, а равновесные выделения — на границах зерен. Это иллюстрируется рис. 70 для сплава Al — Ag, подвергнутого отпуску



Рис. 70. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 4,4% Ag после закалки в воде с 525°C и старения при 160°C 5 суток; видно образование зон Гинье — Престона в зернах и γ -фазы на границах зерен

при 160°C . Сферическим зонам Гинье — Престона не нужны вакансии для компенсации несоответствия с решеткой матрицы, поэтому узкая (около 300 \AA) свободная от выделений область обусловлена исключительно обеднением раствора при образовании крупных выделений γ -фазы на границе зерна. Ширина свободного от вакансий участка в этом сплаве может быть измерена по микрофотографиям закаленных образцов; она составляет $5000\text{—}10000\text{ \AA}$, т. е. больше всей площади, показанной на рис. 70. Хотя мы и называем этот участок свободным от вакансий, однако для обеспечения диффузии серебра при образовании зон Гинье — Престона во время закалки и после нее в нем должно наблюдаться достаточно интенсивное движение вакансий.

2. Выделяется промежуточная фаза с большим, чем у матрицы, атомным объемом. Это явление весьма общее, примером его может служить образование β' -фазы в сплаве Al — Mg и η -фазы в сплаве Al — Zn — Mg [154] (см. рис. 50). Распад по границам зерен происходит не больше, чем в сплаве Al — Ag (см. рис. 70), однако ширина «свободной зоны» в этом случае составляет око-

ло 3000 Å. Выделения на краю зоны являются более крупными, чем внутри зерен, что обусловлено диффузией избыточных растворенных атомов из свободной зоны. Отсюда можно сделать вывод, что для зарождения η -фазы необходимы вакансии и, следовательно, она не образуется без избыточных вакансий.

3. Выделяется промежуточная фаза, обладающая меньшим атомным объемом, чем матрица, например θ' -фаза в сплавах Al — Cu. Рис. 30 показывает, что θ' -фаза выделяется преимущественно в свободной от вакансий области. Зарождение и рост θ' -фазы требуют эмиссии вакансий.

Очевидно, что этот процесс проходит более легко в свободной от вакансий зоне, чем внутри пересыщенного вакансиями зерна.

Из изложенного видно, как свободная от вакансий зона влияет на микроструктуру алюминиевых сплавов. Недостаток вакансий в случае 2, по-видимому, не может быть устранен действием границ зерен как источников вакансий. Возможно, что эти результаты могут быть применены и к другим сплавам.

Имеются различные способы, позволяющие предотвратить образование свободной зоны вблизи границ зерен:

1. Пластическая деформация перед старением. Розенбаум и Тёрнбалл [64, 146] показали, что пластическая деформация сплава Al — Si приводит к появлению зародышей в свободной от выделений зоне, на которых при последующем старении растут частицы кремния. Этот метод применил Томас [201] для улучшения свойств промышленных сплавов Al — Zn — Mg — Cu.

2. Введение малых добавок так изменяющее структуру выделения, что оно зарождается когерентно и не нуждается в вакансиях.

3. Введение малых добавок элементов для стабилизации скоплений вакансий вблизи границы зерна и предотвращения образования свободной от вакансий зоны.

Методы 2 и 3 объясняют влияние добавок кадмия на сплавы Al — Cu [202] и серебра на сплавы Al — Zn — Mg — Cu [152, 153] (раздел 7).

Иногда свободные от выделений зоны оказываются заметно асимметричными относительно границы зерна, как показано, например, на рис. 40 и 46. Одной из причин этого эффекта является то, что выделение, зарождающееся на границе зерна, может расти преимущественно внутрь одного из зерен. Это по существу начало прерывистого выделения; с помощью этого способа можно объяснить микроструктуру, показанную на рис. 40. В другом случае (см. рис. 46) одно из возможных объяснений состоит в том, что граница во время старения мигрирует из своего центрального положения.

Появление свободной зоны в основном обусловлено действием границы зерна как ловушки вакансий. В некоторых сплавах,

однако, происходит преимущественное выделение на границе зерна и вблизи нее, так как эта граница, напротив, действует как источник вакансий. Наглядной демонстрацией этого эффекта является выделение газообразного гелия в облученной альфа-частицами меди (см. раздел 4.3). Барнес [163] показал, что некоторые границы действуют как источники вакансий и создают условия для выделения слоя пузырьков гелия с обеих сторон границы, в то время как вблизи границы возникает очень тонкая,

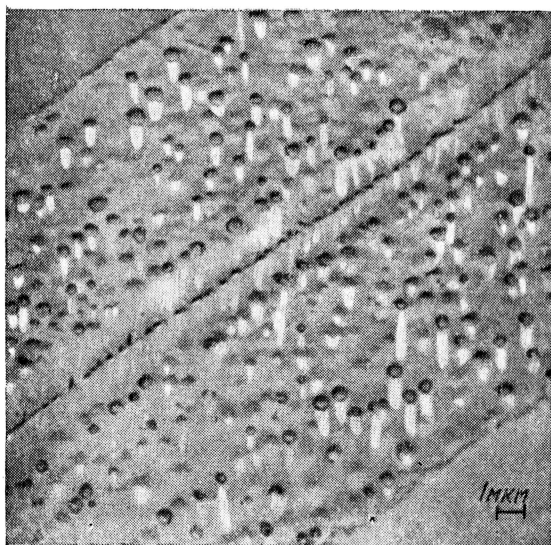


Рис. 71. Электронная микрофотография оттененной угольной реплики с медного образца, облученного α -частицами и затем отожженного в течение 2 ч при 800°C для выделения гелия [163]. Пузырьки выделяются в виде полосы, параллельной границе зерна — источника вакансий; узкая свободная от пузырьков область на границе образуется в результате отложения медных атомов

свободная от пузырьков, зона в результате отложения металлических атомов во время эмиссии вакансий. Некоторые границы являются лишь проводниками вакансий, а другие — ни источниками, ни проводниками. Барнес считает, что свойства границы определяются ее дислокационной структурой.

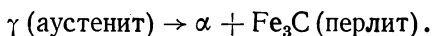
На рис. 71 показаны пузырьки на границе зерна в облученном и отожженном образце меди. Несколько странным является сходство микрофотографий, представленных на рис. 71 и 50, однако имеется и существенное различие, так как ширина свободного от пузырьков участка на границе зерна в первом случае увеличивается в процессе старения, а ширина свободной от выделе-

ний зоны во втором случае зависит в основном от скорости закалки.

Иной, несколько необычный вид свободной от выделений зоны, наблюдается в сплавах типа «нимоник» (см. рис. 66), когда выделение карбида хрома на границах зерен создает узкую зону, обедненную хромом, в которой растворимость титана и алюминия такова, что матрица уже не является пересыщенной [192].

Граница зерна не влияет на образование выделения, если равновесное выделение полностью когерентно или отсутствует барьер для зарождения выделений. Рис. 57 иллюстрирует последний эффект в сплаве $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$. Граница зерна может быть обнаружена лишь по изменению ориентировки выделений.

Прерывистое выделение. Это явление часто называют ячеистым выделением или реакцией типа рекристаллизации. Мы определили прерывистое выделение как фазовый переход с резкими поверхностями раздела, которые перемещаются через кристалл (см. раздел 4.3). Оно часто наблюдается при эвтектидном распаде, например



Кристаллические структуры γ - и α -железа, конечно, различны, так что поверхность между этими структурами является границей зерна с большим углом разориентировки. Подобным образом происходит также распад некоторых пересыщенных твердых растворов:

пересыщенный твердый раствор \rightarrow равновесный твердый раствор + выделение.

Кристаллическая структура этих твердых растворов одинакова, однако превращение все же протекает с образованием границ с большим углом разориентировки, так как оно осуществляется миграцией одной из границ зерен в образце (см. рис. 37). Структура при этом обычно имеет слоистый вид, как например в случае перлита (см. рис. 63 и 65). Некоторые случаи гетерогенного выделения, например в сплавах $\text{Fe} - \text{Mo}$, $\text{Fe} - \text{W}$ и $\text{Al} - \text{Mg}$, наблюдаются в небольших объемах матрицы, однако, так как ориентировки пересыщенного и равновесного твердых растворов одинаковы, резкая поверхность раздела в данном случае отсутствует, вследствие чего целесообразно отличать превращения такого типа от истинного прерывистого выделения.

Зенер [203] получил выражение для скорости роста перлитных зародышей, предположив что определяющим процессом является диффузия углерода в решетке альфа-железа. Тёрнбалл [184] воспользовался этой теорией для объяснения прерывистого распада, однако по его мнению, процессом, определяющим скорость, являлась диффузия растворенных атомов по границам зерен. Кан [204] показал, что для расстояния между прослойками, образующимися при прерывистом распаде, теория Тёрнбалла дает неправильное значение. Он предположил, что скорость

миграции границы определяется двумя параметрами: коэффициентом диффузии растворенных атомов по границам зерен и полным изменением свободной энергии при движении границы. При этом получается, что скорость роста G пропорциональна ΔF , а расстояние между прослойками s обратно пропорционально ΔF , где ΔF — полное изменение свободной энергии. Большинство экспериментальных результатов качественно согласуется с теорией Кана. Например, на рис. 65 видно, что расстояния между прослойками и ширина выделений постепенно возрастают в процессе миграции границы зерна, что связано с убыванием скорости миграции во время старения. На рис. 63 показан случай, когда

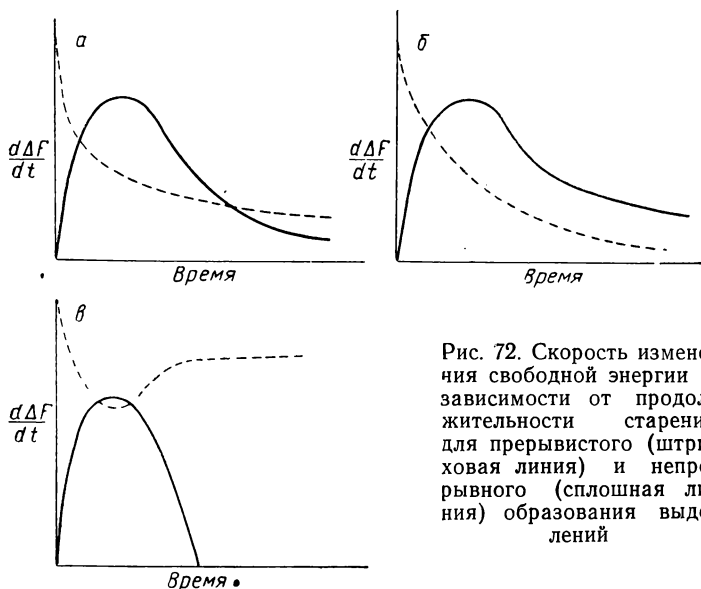


Рис. 72. Скорость изменения свободной энергии в зависимости от продолжительности старения для прерывистого (штриховая линия) и непрерывного (сплошная линия) образования выделений

скорость непрерывного распада становится весьма незначительной после относительно коротких выдержек при старении. Скорость роста прерывистого выделения при этом оказывается приблизительно постоянной и расстояния между прослойками и их толщина не меняются.

Вскоре после начала старения часто наблюдается образование некоторого количества прерывистых выделений; в этих случаях в процессе непрерывного распада границы зерен оказываются практически неподвижными.

При длительном старении границы опять начинают мигрировать и в конце концов прерывистый распад охватывает весь кристалл. Эти, а также и некоторые другие результаты, могут быть качественно объяснены тем, что $\frac{d\Delta F}{dt}$ изменяется со временем,

как показано на рис. 72, на котором скорость изменения свободной энергии при непрерывном и прерывистом распаде матрицы отложена как функция длительности старения. Скорость изменения свободной энергии при прерывистом распаде при увеличении времени старения обычно падает, так же как и свободная энергия матрицы при непрерывном распаде. Скорость изменения свободной энергии при непрерывном распаде сначала низка, затем во время роста зон и промежуточных выделений быстро возрастает и, наконец, уменьшается, стремясь к постоянному значению, определяющему скорость укрупнения промежуточных выделений. На рис. 72, *а*, *б* и *в* показаны три возможных варианта изменения этой величины. В случае когда возможны два конкурирующих процесса распада, по-видимому, протекает тот процесс, который обеспечивает большую скорость изменения свободной энергии.

На рис. 72, *а* видно, что в начальный период старения происходит прерывистое образование выделений, однако в дальнейшем преимущественным видом распада является непрерывное образование. Наконец, скорость укрупнения выделений в матрице становится столь малой, что опять начинает превалировать прерывистый распад. Подобное поведение типично для сплавов $Al - Ag$. На рис. 72, *а* и *б* показаны случаи, когда изменения на начальной стадии одинаковы, однако конечная скорость изменения свободной энергии, связанная с укрупнением выделений в матрице в случае рис. 72, *б*, выше, вследствие чего не наблюдается преобладания прерывистого распада. То же происходит, если разность свободных энергий промежуточного и равновесного выделений мала, как например в сплавах $Al - Cu$; это вызывает небольшой распад по границам зерен, который был обнаружен ранее и назван «световым эффектом» [205]. Он иногда может быть замаскирован образованием свободного от выделений участка (рис. 40). Несколько иное положение по сравнению с описываемым (рис. 72, *б*) наблюдается, когда во время длительного старения в матрице зарождается равновесное выделение. Скорость изменения свободной энергии для прерывистого распада сначала падает (рис. 72, *в*), как и в предыдущих случаях, но затем опять возрастает, так как выделения, образовавшиеся при непрерывном распаде, создают в матрице большие упругие напряжения и, следовательно, непрерывный распад затормаживается. Такая последовательность наблюдается в сплавах $Cu - Fe$, в которых после начального непрерывного распада в сильно искаженных участках протекает быстрый прерывистый распад [1, 20].

Влияние больших нерастворимых частиц. Частицы, не растворившиеся во время термической обработки, для получения твердого раствора могут оказать значительное влияние на дальнейший процесс распада. Этими частицами часто являются окислы, карбиды или интерметаллические соединения, обычно

они обладают меньшими коэффициентами теплового расширения, чем основной сплав. Во время закалки возникают напряжения, которые приводят к образованию в матрице дислокационных петель; они могут затем служить местами зарождения выделений. Примерами такого процесса служат образование карбида ниобия в ниобиевых сталях [206] и зарождение гетерогенных выделений в сплавах Al — Mg (см. раздел 4.3).

Поверхность раздела между крупной частицей и матрицей может являться местом преимущественного зарождения выделений. Это может быть обусловлено атомной структурой поверхности раздела, или, чаще, повышенной концентрацией одного из компонентов в крупной частице. Последнее имеет место в молибденовых сталях [207, 208].

5. НОВЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В опубликованных ранее работах [1, 125, 209] показано, какое значение имеет метод дифракции рентгеновских лучей для понимания процессов распада. Развитие метода электронной микроскопии на просвет тонкой металлической фольги изменило роль рентгеновских исследований, которая теперь сводится к детальному анализу небольших выделений в бинарных сплавах и исследованию сложных структур в тройных и более сложных сплавах. Теоретические основы рентгеноструктурного анализа (в частности, рассеяние под малыми углами) были рассмотрены Гинье [125].

5.1. Структура зон в бинарных алюминиевых сплавах

Алюминий — медь. Предложенная Гинье [104] и Престоном [210] качественная модель зон Гинье — Престона была усовершенствована Герольдом [108, 211] и Томаном [212—214]. Согласно Герольду [108], эта зона представляет собой диск из атомов меди толщиной в один атомный слой. На основании измерений относительной интенсивности штрихов диффузного рассеяния на рентгенограммах (рис. 73) Герольд вычислил смещение атомных плоскостей, примыкающих к зоне. Поскольку теоретические и экспериментальные значения интенсивности находились в хорошем соответствии, был сделан вывод, что исходное предположение о распределении атомов меди является правильным. Томан [212, 213] использовал более аккуратный метод расчета, не требующий никаких предположений относительно распределения атомов меди и искажений решетки. Он получил совершенно иные результаты (табл. 5.1), согласно которым искажения сосредоточены вблизи центра зоны, а концентрация меди постепенно падает на расстоянии 10 атомных плоскостей по обе стороны зоны. Герольд [211] отметил, что оба метода расчета подобны друг другу, а различие в резуль-

татах связано с тем, что Томан использовал экспериментальное распределение интенсивностей, которое вблизи брэгговских отражений несколько отличалось от полученного в других работах и имело максимум под малыми углами, который также не наблюдался другими исследователями. Герольд [211] считает также, что модель Томана должна приводить к потере когерентности решетки вблизи центра зон. В более поздней работе, посвященной этому вопросу, Томан [214] исследовал распределение абсолютной интенсивности и нашел, что интенсивность

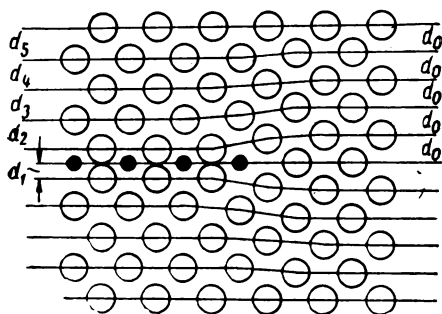


Рис. 73. Модель Герольда [108], для структуры зоны Гинье — Престона в сплаве Al — Cu. Светлые кружки — атомы алюминия (равновесное межплоскостное расстояние d_0), темные кружки — атомы меди. Межплоскостные расстояния искаженной решетки $d_1 - d_5$ приведены в табл. 5.1

Таблица 5.1
Сравнение моделей зон Гинье — Престона

Количество плоскостей, n ($n = 0$ — центр зоны)	Состав n -й плоскости, % (ат.) Cu		Относительное смещение n -й плоскости ($\Delta a_n/a$) (a — межплоскостное расстояние)	
	Герольд [108]	Томан [213]	Герольд [108]	Томан [213]
0	100	98	0	0
1	0	50	—0,10	—0,039
2	0	39	—0,09	—0,015
3	0	30	—0,08	—0,003
4	0	23	—0,07	0
5	0	17,5	—0,06	0
6	0	13	—0,05	0
7	0	9	—0,04	0
8	0	6	—0,03	0
9	0	4	—0,02	0
10	0	2,5	—0,02	0

рассеяния, вычисленная по его модели, только приблизительно на 1% отличается от наблюдаемой. Однако расчет прочности сплавов Al — Cu лучше согласуется с первоначальной моделью Герольда [108] (см. рис. 73), так же как и картина электронной дифракции в сплаве с зонами Гинье — Престона (см. рис. 20). Резкие изображения реальных зон на электронных микрофотографиях и диффузные искаженные области вокруг них подтверждают модель, изображенную на рис. 73.

Алюминий — цинк. Герольд и Швейцер [59, 50] провели количественное исследование образования сферических богатых цинком зон Гинье — Престона в различных Al — Zn-сплавах. Они определили радиус зон по распределению интенсивности под малыми углами в зависимости от температуры гомогенизации (T_H) и состава сплава. На рис. 74 видно, что при старении начальная скорость роста очень велика, однако через некоторое время радиус зоны почти перестает меняться. Эти две

стадии соответствуют «быстрой» и «медленной» реакциям, рассмотренным в разделе 3. Окончательные размеры зон имеют наибольшее значение при низких T_H . Пластическая деформация после закалки от низких T_H приводит к увеличению начальной скорости роста, однако конечные размеры зон оказываются гораздо меньшими. Герольд и Швейцер измерили интегральную интенсивность рассеяния в абсолютных единицах Q_0 , а

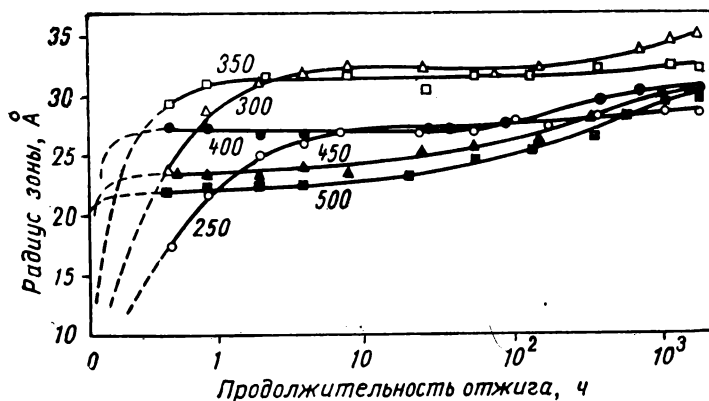


Рис. 74. Зависимость радиуса зоны от времени старения при комнатной температуре для сплава Al + 6,8% Zn после закалки с различных температур [60]

также провели теоретический расчет этой величины и получили следующее выражение:

$$Q_0 = p (m_1 - m_A) (m_A - m_2) \frac{(Z_A - Z_B)^2}{v}, \quad (5.1)$$

где m_1 и m_2 — концентрации растворенных атомов внутри и вне зон; m_A — объемная доля растворенных атомов; Z_A и Z_B — атомные номера соответственно растворенных атомов и атомов растворителя; v — средний атомный объем и p — доля сплава, сегрегировавшая в зоны.

Было установлено, что Q_0 — константа, зависящая только от состава сплава и не зависящая от T_H и от времени старения при комнатной температуре (измерения проводились только после старения в течение 24 мин, однако экстраполяция результатов показывает, что Q_0 достигает постоянного значения менее чем через 1 мин).

Герольд и Швейцер [60] рассмотрели две модели процесса сегрегации (рис. 75). В первом случае имеет место обычное распределение выделений в насыщенной матрице. Во втором, согласно модели II, использованной Уолкером и Гинье [79] для объяснения результатов по рассеянию под малыми углами в сплавах Al—Ag, образуются скопления растворенных

атомов, окруженные оболочкой, обедненной этими атомами, причем состав пересыщенной матрицы остается неизменным. Герольд считает, что степень сегрегации в модели *I* постоянна, а в модели *II* должна увеличиваться с ростом продолжительности старения. Таким образом, постоянство Q_0 свидетельствует в пользу модели *I*. Если предположить, что параметр p равен единице, уравнение (5.1) может быть решено относительно m_1 и m_2 , так как Q_0 известно для различных значений m_A . Результаты приведены ниже:

Содержание цинка, % (ат.)	$Q_0 (10^{-23}/\text{см}^{-3})$	m_1 , % (ат.)	m_2 , % (ат.)
6,8	5,50	68,5	1,73
9,4	7,98	69,2	1,79
11,8	10,15	70,0	1,92

Эти результаты находятся в хорошем соответствии и приводят к средним значениям $m_1 = 69\%$ и $m_2 = 1,8\%$. Герольд [59] объясняет эти данные существованием метастабильной двухфазной области на диаграмме состояний Al — Zn (см. раздел 9.2).

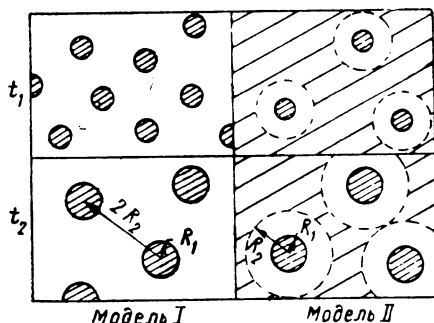


Рис. 75. Возможные модели структуры сплава, содержащего зоны, при продолжительности старения t_1 и t_2 ($t_2 > t_1$) [60]. Модель *I* — обычное распределение выделений в матрице; модель *II* — богатые растворенными атомами зоны, окруженные оболочками, обедненными этими атомами, в матрице с неизменным составом

Изучение кинетики образования зон позволило определить значения $E_F \approx 1,12 \cdot 10^{-19}$ дж (0,7 эв) и $E_M \approx 0,69 \cdot 10^{-19}$ дж (0,43 эв) (см. табл. 3.1). Общая кинетика образования зон, определенная по этим данным, хорошо согласуется с кинетикой, определенной по измерению удельного сопротивления (раздел 3).

Распад сплава с образованием очень маленьких зон завершается во время закалки или в начальные моменты старения; процесс заключается только в конкурирующем росте этих зон.

Таким образом, начальная скорость роста определяется температурой гомогенизации T_H , а окончательный радиус зоны является функцией времени существования избыточных вакансий. Максимальное время существования обычно получается при каком-то промежуточном значении T_H , при котором концентрация вакансий еще недостаточна для зарождения дислокационных петель, в результате появления которых уменьшается дальность диффузии вакансий. Как и следовало ожидать, это крити-

ческое значение T_H , по-видимому, зависит от скорости закалки и состава сплава. Граф [61] нашел его равным 350°C для сплава с 4,5% Zn, а Герольд и Швейцер [60] получили значение 300°C для сплава с 6,8% Zn и менее 250°C для сплава с 9,4% Zn.

Алюминий — серебро. Во многих работах [81, 215] изучали образование сферических богатых серебром зон в сплавах Al—Ag. Уокер и Гинье [79] приняли модель II (см. рис. 75) для объяснения полученного распределения интенсивности под малыми углами. Они предположили, что концентрация

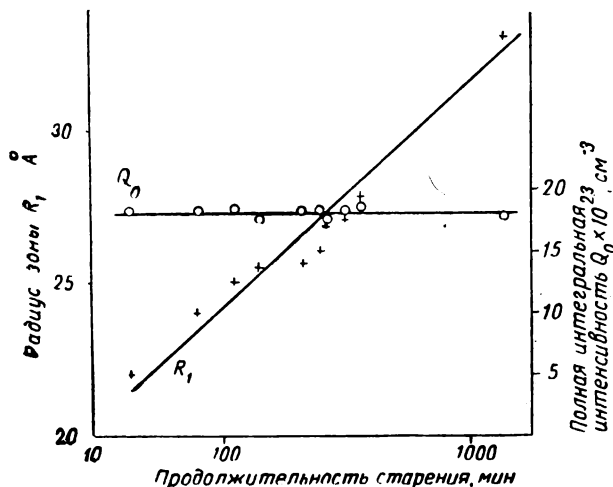


Рис. 76. Изменение радиуса зоны R_1 и полной интегральной интенсивности Q_0 в зависимости от продолжительности старения при 140°C для сплава Al + 6% Ag [217]

серебра в зонах равна 50% и отсюда получили, что доля серебра, содержащаяся в зонах, составляет 40% от общего его количества в растворе. Это значение хорошо согласуется с данными, полученными Герольдом [215], без дополнительных предположений о составе зон: 36%, однако согласно Герольду сегрегированное серебро делится на две части: связанное с зонами (20%) и связанное с небольшими скоплениями в матрице (18%). Позже Баур и Герольд [216, 217] провели абсолютные измерения интенсивности на серии сплавов Al—Ag и предложили новую модель структуры этих сплавов, подобную сплавам Al—Zn. Они нашли, что полная интегральная интенсивность Q_0 во время старения остается неизменной, тогда как радиусы зон возрастают (рис. 76). Величина Q_0 является функцией только состава сплава и температуры старения, и по-

этому, пользуясь уравнением (5.1) (см. рис. 88), можно провести границы метастабильной области с зонной структурой. При комнатной температуре содержание серебра в зонах $m_1 \approx 60\%$ Ag, тогда как в матрице $m_2 \approx 0,2\%$ Ag, а при 125°C , $m_1 \approx 55\%$ Ag, $m_2 \approx 0,7\%$ Ag. По-видимому, несколько необычная форма области обусловлена существованием зон Гинье-Престона двух типов: с упорядоченным расположением атомов (η) при низкой температуре и в разупорядоченном состоянии (ϵ) выше 160°C . Эти два состояния были впервые обнаружены Борелиусом и Ларсоном [49, 50] с помощью измерения удельного электросопротивления; имеются рентгеновские данные, указывающие на существование упорядоченных зон Гинье-Престона [81, 125]. Баур и Герольд [217] показали, что если температура старения резко поднимается от 140°C (η -состояние) до 190°C (ϵ -состояние), изменяется равновесный состав зон и происходит резкое увеличение размеров зон путем быстрого поглощения алюминиевых атомов. При снижении температуры от 190°C до 140°C зоны сначала сокращаются с потерей части алюминиевых атомов, а затем наступает стабильный процесс роста, характерный для всех температур старения.

Число зон N_Z может быть вычислено из известных значений m_1 и m_2 и измеренных значений радиуса зон; было установлено, что N_Z при определенных времени и температуре старения не зависит от состава сплава. Поскольку область нерастворимости в этом сплаве продолжается до высоких температур, начальные значения m_1 и m_2 после закалки определяются скоростью закалки. При последующем старении происходит быстрое изменение m_1 и m_2 до равновесных значений при температуре старения и процесс старения заключается просто в конкурирующем росте зон (модель I, рис. 75).

Фрайзе, Келли и Никлсон [134] исследовали сплав с $4,4\%$ Ag после старения при 125°C электронномикроскопическим и рентгеновским методами и получили несколько иные результаты. Радиус зон, определенный рентгеновским методом (28 \AA), оказался приблизительно вдвое больше среднего радиуса зон, измеренного по электронным микрофотографиям (15 \AA). Однако электронномикроскопический метод позволил обнаружить значительные колебания в размерах зон; оказалось, что около 10% скоплений имеют радиусы в пределах $20\text{--}25\text{ \AA}$. Расхождение между рентгеновскими и электронномикроскопическими результатами объясняется тем, что по электронным микрофотографиям измеряется средний размер, в то время как расчеты, основанные на измерении интенсивности рентгеновских отражений, дают значение, завышенное по сравнению со средним, так как интенсивность рассеяния пропорциональна шестой степени радиуса зоны и, следовательно, в основном определяется

зонами большего размера. Интересно отметить, что интерполяция результатов Баура и Герольда [216] на сплав с 4,4% Ag дает радиус зоны около 30 Å после термической обработки, примененной Фрайзе и др. Эти результаты превосходно согласуются с приведенным выше рентгеновским значением (28 Å), однако нет сомнения в том, что эта величина неверна и что среднее арифметическое значение, определенное методом электронной микроскопии на просвет (15 Å), дает более правильную оценку размеров зон.

Фрайзе и др. получили значение для $N_Z = 2 \cdot 10^{17}$ зон/см³, однако им не удалось определить поправку на перекрытие зон на электронномикроскопических изображениях. Недавно выполненные расчеты¹ позволили оценить эту поправку; было получено новое значение для $N_Z \sim 2,4 \cdot 10^{17}$ зон/см³. Фрайзе и др. считают что их результаты согласуются с моделью II рис. 75. Если через m_0 обозначить концентрацию серебра в оболочке вокруг зоны и воспользоваться исправленным значением N_Z , то мы получим два ряда значений m_1 и m_0 . Нижний предел получается, если принять рентгеновское значение для радиуса зоны: $m_1 = 31\%$ Ag, $m_0 = 3,1\%$ Ag. Возможный верхний предел получается, если принять распределение размеров зон, подобное тому, которое наблюдается под электронным микроскопом. Это дает значение $m_1 = 85\%$ Ag, $m_0 = 0,4\%$ Ag. Баур и Герольд [216] показали, что модель II процесса распада неприменима, так как при этом различия в составах матрицы и оболочки вокруг зоны должны сглаживаться в результате диффузии по мере роста зоны во время старения. Единственная причина, оправдывающая применение модели II, заключается в том, что распределение интенсивности под малыми углами может быть полностью объяснено случайным распределением зон, только с одним ограничением: должно существовать определенное минимальное расстояние между зонами. Это характерно для модели II, но также весьма вероятно и для модели I (раздел 9). Следовательно, результаты Фрайзе и др. могут быть объяснены на основе модели I, которая дает значения $m_1 = 85\%$ Ag и $m_2 = 4,0\%$ Ag. Ниже для сравнения приведены результаты Фрайзе и др. и Баура и Герольда [217] для сплава с 4,4% Ag после старения при 125°С:

	$m_1, \%$	$m_2, \%$	Объемная доля зон
Баур и Герольд [217]	55	0,7	$8 \cdot 10^{-2}$
Фрайзе, Келли и Никлсон [134]	85	4,0	$4 \cdot 10^{-3}$

Очевидно, что различие велико, однако результаты, полученные в разных работах, согласуются между собой, так как

¹ Hilliard J. General Electric Research Laboratory Report № 61—RL—2885 M, 1961.

величина абсолютной интегральной интенсивности Q_0 , измеренная Фрайзе и др., составляет только около 10% от величины, измеренной Бауром и Герольдом. Более вероятно, что ошибочными являются первые измерения, так как для них необходимо очень точное знание величины коэффициента массового поглощения меди. С другой стороны, трудно понять, почему ошибка достигает 20-кратного значения; если измерения интенсивности, проведенные Фрайзе и др., неправильны, то ошибка такого же порядка должна была получиться при определении числа зон по электронным микрофотографиям.

Когда размеры зон больше, электронномикроскопические измерения хорошо согласуются с результатами Баура и Герольда. Например, радиус зоны согласно рис. 32 получается равным примерно 42 \AA , а $N_z \approx 1,4 \cdot 10^{17}$ после внесения поправок на перекрытие частиц и толщину образца. Дополнительные рентгеновские результаты для зон таких размеров отсутствуют, но если принять $m_1 = 85\%$, то для m_2 получается значение, равное 0,7%. Объемная доля зон при этом равна $4,4 \cdot 10^{-2}$, в то время как Баур и Герольд дают значение около $9 \cdot 10^{-2}$. Этот результат позволяет предположить, что измерения Баура и Герольда верны и при малых размерах зон и что плохое разрешение маленьких зон в электронном микроскопе может привести к недооценке количества этих зон при подсчете их из микрофотографий. Возможен и другой случай, когда электронный микроскоп дает истинную картину, а концентрация серебра в зонах является (в равновесных условиях) функцией размеров зон. Выбор между этими возможными случаями можно будет сделать лишь в результате дальнейших рентгенографических и электронномикроскопических исследований одного и того же сплава.

5.2. Структура зон в тройных алюминиевых сплавах

Алюминий — магний — цинк. Зоны в этом сплаве были исследованы для целого ряда составов [218—221]. Наблюдались два дифракционных эффекта: центральное кольцо под малыми углами и диффузные пятна, лежащие между береговскими отражениями матрицы. Оба эффекта исчезали при возврате при 200°C . Первый из них характерен для небольших сферических зон, наблюдавшихся в сплавах $\text{Al} - \text{Ag}$, $\text{Al} - \text{Zn}$, тогда как второй аналогичен дифракционным эффектам в частично упорядоченных сплавах, таких как AuCu_3 . Если предположить, что эти диффузные отражения возникают вследствие упорядочения в расположении атомов магния и цинка на чередующихся плоскостях 100 внутри сферических областей, то размер упорядоченных доменов, определенный по ширине этих отражений, будет порядка 10 атомных плоскостей.

В сплавах, богатых цинком (например, с 1% Mg и 4,5% Zn), структура упорядоченных зон изменяется, внутри них появляется ряд антифазных границ, подобно AuCu II [221, 222]. В граничных плоскостях образуется избыток атомов цинка, так что состав приближается к составу Mg_3Zn_5 , тогда как в сплаве, содержащем равные количества Mg и Zn, он соответствует $MgZn$. По-видимому, в любом случае атомы располагаются таким образом, что несоответствие между матрицей и объемами, занятыми атомами магния и цинка, оказывается приблизительно равным и противоположным по знаку [221] (примерный эффект для атомов Mg + 11%, а цинка — 2%). Следовательно, окончательная форма зон оказывается сферической, как и в случае других сплавов с малым различием в атомных размерах. Диаметр зон достигает наибольшего размера в сплавах с высоким содержанием цинка [218—220].*

Алюминий — магний — медь. В сплавах Al — Cu — Mg наблюдаются зоны двух типов [222—224]. Первый тип преобладает в сплавах с большим отношением Cu : Mg (приблизительно 3 : 1); это зоны Гинье-Престона точно такие же, как обнаруженные в бинарных сплавах Al — Cu, однако кинетика их образования изменена из-за наличия атомов магния [232]. Природа зон второго типа, обычно обозначаемых Г. П. Б.¹, менее известна. Они наблюдаются в сплавах с равными содержаниями меди и магния, но наиболее устойчивы в сплавах, богатых медью. По-видимому, Г. П. Б.-зоны обогащены медью; Силкок [224] предположила, что их основой является интерметаллическое соединение $Mg_2Al_5Cu_5$. На рентгенограммах сплавов с зонами Г. П. Б. видны очень слабые эффекты рассеяния под малыми углами. Были обнаружены также диффузные плоскости в пространстве обратной решетки, параллельные $\{100\}_{Al}$, расстояния между которыми равны расстояниям между узлами матрицы. В этих плоскостях имеются максимумы, не соответствующие структуре матрицы, которые приближенно можно отнести к фазе с гранецентрированной тетрагональной ячейкой с периодами $a = b = 5,5 \text{ \AA}$ и $c = 4,04 \text{ \AA}$. По мнению Силкок, эти результаты можно объяснить, если считать, что зоны имеют игольчатую форму длиной 40—80 \AA и диаметром 10—20 \AA . Напротив, Герольд и Хаберкорн [222] полагают, что имеются небольшие сферические зоны (с диаметром около 16 \AA), с упорядоченным расположением атомов меди и магния, таким, что имеет место чередование магниевых и медных плоскостей, параллельных (100). Обе эти интерпретации представляются вполне возможными: зоны игольчатой формы были найдены в сплаве Al — Mg — Si, а упорядоченные сферические зоны — в Al — Mg — Zn. Если измеренные параметры Г. П. Б.-зон правиль-

¹ Зоны Гинье — Престона — Багаряцкого [224].

ны, то, учитывая энергию напряжений, следует, конечно, ожидать появления зон игольчатой формы.

Алюминий — магний — кремний. Сплавы $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Si}$ можно рассматривать как квазибинарные сплавы $\text{Al} — \text{Mg}_2 — \text{Si}$. Эту систему трудно изучать рентгеновским методом, так как коэффициенты рассеяния Al , Mg и Si весьма близки. Поэтому полезно параллельно изучать второй сплав $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Ge}$, который обладает весьма близкими характеристиками дисперсионного твердения, однако содержит атомы Ge , обладающего большим коэффициентом рассеяния, чем Al и Mg . Этот сплав, следовательно, более удобен для рентгеновского исследования. В ряде работ [125] было показано, что зоны в сплавах $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Si}$ содержат дефекты линейного типа, которые приводят к появлению диффузных плоскостей в пространстве обратной решетки, параллельных $\{100\}_{\text{Al}}$. Интенсивность рассеяния под малыми углами столь слаба, что форму зон установить трудно, однако согласно Гинье [125] многие данные свидетельствуют о игольчатой форме зон.

Луттс [75] недавно провел детальное сравнение характеристик старения сплавов $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Si}$ и $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Ge}$ и пришел к некоторым интересным выводам, касающимся структуры зон. На рентгенограммах сплава $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Ge}$ после кратковременного старения появляется слабая сплошная линия. Эта линия проходит через отражение (000) и можно показать, что она является результатом пересечения плоскости в пространстве обратной решетки со сферой Эвальда. Дальнейшее старение приводит к появлению аналогичных линий, которые проходят через места, соответствующие отражениям матрицы с индексами $(0\bar{1}0)$ и (010) (рис. 77, а), а также через (020) , $(0\bar{2}0)$, (030) и $(0\bar{3}0)$.

Других эффектов не наблюдалось вплоть до появления отражений фазы Mg_2Ge . Начальная стадия распада в сплаве $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Si}$ аналогична: появляется непрерывная линия, проходящая через узел (000) , затем появляются линии, проходящие через (010) и $(0\bar{1}0)$, причем интенсивность всех этих трех линий падает при приближении к узлу до нуля (рис. 77, б). При последующем старении появляются дополнительные линии, однако интенсивность вблизи узла (000) остается равной нулю. Распределение интенсивности рассеяния под малыми углами в сплаве $\text{Al} — \text{Mg} — \text{Si}$ может быть объяснено лишь существованием областей с фактором атомного рассеяния, существенно отличным от факторов Al , Mg или Si . Луттс считает, что этим источником рассеяния является вакансия и что появление вначале непрерывной линии обусловлено высокой концентрацией вакансий в зоне. В дальнейшем эти вакансии заполняются атомами магния и кремния, что приводит к уменьшению интенсивности рассеяния под малыми углами и к росту числа пло-

скостей повышенной интенсивности в пространстве обратной решетки, связанных с упорядочением внутри зон. В сплавах Al — Mg — Ge также появляется упорядочение внутри зон, однако интенсивность рассеяния под малыми углами остается постоянной, так как вакансии при этом частично заполняются

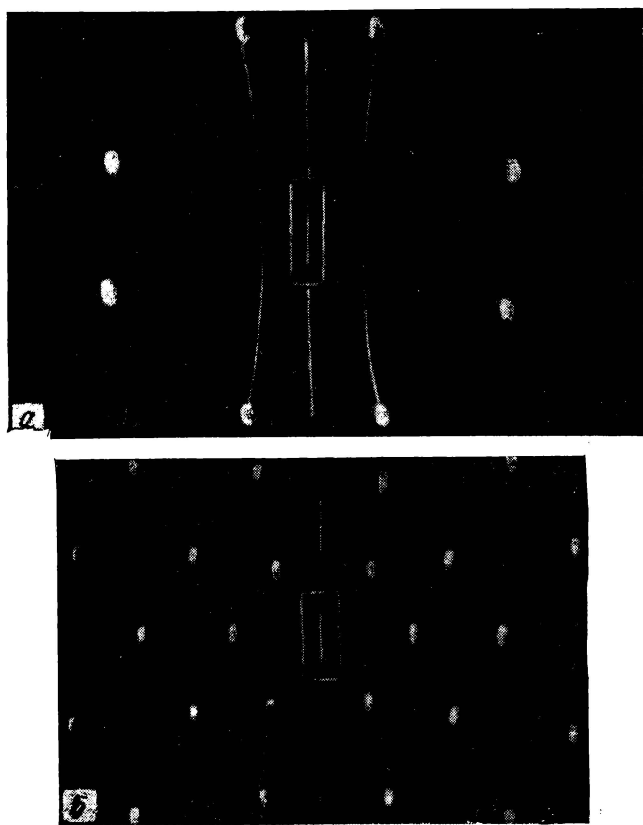


Рис. 77. Схемы рентгенограмм [75]:

a — монокристалла Al + 1% Mg_2Ge , после старения при 150° С 6 ч; вертикаль параллельна [001], рентгеновский пучок — [100];
б — монокристалла Al + 0.1% Mg_2Si после старения при 150° С 10 ч; вертикаль параллельна [101], рентгеновский пучок — [101]

атомами германия, которые также обладают рассеивающей способностью, отличной от алюминия и магния. Таким образом, первоначально зоны представляют собой цепочки растворенных атомов и вакансий, а затем — иглы с упорядоченным расположением растворенных атомов, вытянутые вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Эта модель превосходно согласуется с результата-

ми измерения удельного электросопротивления (см. раздел 3.2), в сплавах Al—Mg—Si наблюдается резкий переход от «быстрой» к «медленной» реакции, свидетельствующий о сильном взаимодействии между зонами и вакансиями. Согласно оценке Луттса, зоны игольчатой формы имеют в длину несколько сот ангстрем, а в диаметре лишь около 5 \AA , в то время, как для сплава с более высокой концентрацией, по данным электронно-микроскопических исследований Томаса [149] их длина равна $200\text{—}1000 \text{ \AA}$, а диаметр около 60 \AA .

5.3. Структура промежуточных выделений в алюминиевых сплавах

Структура промежуточных выделений в алюминиевых сплавах часто оказывается довольно сложной, и во многих случаях известны только размеры и тип элементарной ячейки.

θ' -фаза в сплаве Al—Cu, тщательно изученная в работах [1, 233], имеет гранецентрированную тетрагональную структуру с периодами $a = b = 4,04 \text{ \AA}$, $c = 5,8 \text{ \AA}$. В сплавах с θ' -фазой наблюдались различные аномальные эффекты, такие как появление отражения с межплоскостным расстоянием $\sim 10 \text{ \AA}$ [81, 109] и «зон теплового упрочнения» [111]. Силкок [226] предложила убедительное объяснение первого эффекта, основанное на двойной дифракции (эффект Реннингера), а Силкок и Хил [227] показали, что теоретические значения интенсивности линий на рентгенограммах θ' -фазы превосходно согласуются с экспериментальными, если предположить существование одной вакансии в элементарной ячейке θ' -фазы, случайно замещающей один из алюминиевых атомов, а также статистическое замещение одного из атомов меди в пяти элементарных ячейках атомом алюминия. Общий состав при этом изменится от CuAl_2 к Cu_2Al_3 . 6. Убедительного объяснения «зон теплового упрочнения» пока не существует. Герольд [108] считает, что это пластинки чистой меди на поверхности раздела между выделениями θ' - и θ'' -фаз и матрицей, а Харди и Хил [225] объясняют это «несовершенствами», такими как искажения, вызванные когерентностью, или большими концентрациями вакансий на поверхности раздела. Силкок, Хил и Харди [238] показали, что аномальные эффекты, связанные с поверхностями раздела, имеются также в сплавах Al—Cu, содержащих следы таких элементов, как кадмий и олово. Это связано со скоплением атомов примесей на поверхностях раздела выделений и матрицы и снижением в результате этого энергии поверхности раздела и, следовательно, увеличением числа выделений θ' -фазы (раздел 7).

В сплавах Al—Cu—Mg с равными атомными содержания-

ми меди и магния равновесная фаза выделения представляет собой орторомбическую S -фазу (Al_2CuMg). Силкок [229] показала, что в данном случае последовательность стадий распада аналогична сплавам $\text{Al}—\text{Cu}$, т. е. сначала образуются Г. П. Б.-зоны (см. раздел 5.2), затем S'' -фаза (обозначенная Силкок через Г. П. Б. 2), с упорядоченной структурой, связанной Г. П. Б.-зонами так же, как θ'' -фаза связана с Г. П.-зонами в бинарных сплавах $\text{Al}—\text{Cu}$. S' -фаза имеет такую же структуру, как и фаза S , однако рентгенограммы S'' -фазы отличаются некоторой вытянутостью и искажением дифракционных пятен. В сплавах $\text{Al}—\text{Cu}—\text{Mg}$ с отношением $\text{Cu} : \text{Mg}$, большим единицы, наблюдаются фазы, типичные для бинарных сплавов $\text{Al}—\text{Cu}$, а также те фазы, которые обнаруживаются в сплаве $\text{Al}—\text{Cu}—\text{Mg}$ с равным атомным содержанием этих элементов. Силкок [229] исследовала также сплавы $\text{Al}—\text{Cu}—\text{Li}$. В этих сплавах существуют фазы θ'' и θ' , характерные для бинарного сплава $\text{Al}—\text{Cu}$, однако обнаруживаются также две новые структуры: δ' -сверхструктура типа AuCu_3 , со стехиометрическим составом Al_3Li и T_1 —тройное соединение с гексагональной структурой.

В системе $\text{Al}—\text{Zn}$ многие предполагали [140] наличие промежуточной фазы, однако ее существование лишь недавно было доказано Гарвудом, Дэйвисом и Ричардсом [138]. Они получили дебаграммы с четкими линиями, соответствующими г. ц. к. решетке с параметром $3,98 \text{ \AA}$, и связали эту фазу с твердым раствором α' , сопряженным с матрицей и существующим в сплавах $\text{Al}—\text{Zn}$ выше 275°C (см. рис. 87). На ранних стадиях старения на рентгенограммах Дебая—Шерера появляются диффузные максимумы, расположенные вблизи линий матрицы, а на лауэграммах—штрихи вдоль направлений $\langle 011 \rangle$. Эти эффекты могут быть объяснены выделением второй промежуточной фазы, однако электронномикроскопическое исследование показало, что скорее они обусловлены упруго искаженными тонкими когерентными частицами α' -фазы. При последующем старении появляются более крупные неполностью когерентные частицы α' -фазы, дающие четкие дифракционные отражения.

Мондольфо и др. [150] и Граф [218—220] исследовали структуру промежуточной η' -фазы в сплавах $\text{Al}—\text{Zn}—\text{Mg}$. Они нашли, что она образуется при низких температурах старения (не выше 200°C) и обладает гексагональной структурой с периодами $a = 4,96 \text{ \AA}$, $c = 8,68 \text{ \AA}$, тогда как параметры равновесной η -фазы (MgZn_2): $a = 5,15 \text{ \AA}$, $c = 8,48 \text{ \AA}$. Подобное изменение параметров решетки позволяет η' -фазе оставаться частично когерентной с матрицей при небольших размерах зон (см. раздел 4.3).

5.4. Структура сплавов, дающих на рентгенограммах отражения типа «сателлитов»

Сплавы Cu — Ni — Fe определенных составов при высоких температурах представляют собой твердый раствор с г.ц.к. решеткой, однако при низких температурах в равновесном состоянии они являются двухфазными. Последовательность стадий

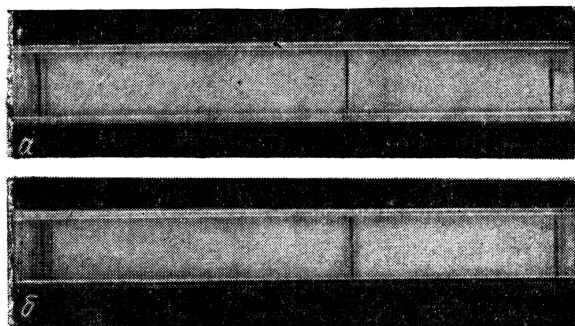


Рис. 78. Рентгенограммы Дебая — Шерера, на которых видны сателлиты (с обеих сторон отражений матрицы для сплава Ni + 9,26% Ti, после заковки в воде с 1080°С и старения при 600°С [186]:

a — 16 ч; б — 32 ч

распада в этих сплавах после заковки из области твердого раствора, по-видимому, следующая [1]:

«модулированная» структура → чередующиеся прослойки двух тетрагональных фаз → выделения равновесной фазы с г.ц.к. решеткой.

На первой стадии распада на рентгенограммах Дебая — Шерера наблюдается эффект, известный под названием «сателлиты» (рис. 78). Даниель и Липсон [164, 230] объяснили появление сателлитов на рентгенограммах тем, что распределение медных атомов в структуре матрицы модулировано по синусоидальному закону [большинство сплавов Cu — Ni — Fe ведут себя как квазибинарные сплавы Cu — (NiFe) и при распаде происходит перераспределение атомов меди]. При перераспределении образуются три независимые системы плоскостей, параллельных трем плоскостям типа (100), причем длина волны модулированной структуры λ связана с расстоянием между сателлитами следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{2h \operatorname{tg} \theta}{(h^2 + k^2 + l^2) \Delta \theta}, \quad (5.2)$$

где θ — угол берегового отражения с индексами (h, k, l), а $\Delta\theta$ — угловое расстояние между спутниками.

В процессе старения спутники приближаются к отражениям матрицы, λ при этом увеличивается. Харгривз [231] несколько видоизменил модель процесса распада, он предположил, что волна имеет прямоугольную форму, а не синусоидальную, и получил хорошее соответствие между вычисленными и экспериментальными значениями интенсивности спутников. Интенсивности двух спутников, расположенных по обе стороны основного отражения, отличаются друг от друга, если соотношение фаз, обогащенных и обедненных медью, неодинаково [231—233].

Гинье [125, 165] подверг критике эти модели по следующим причинам:

1. Указанная теория предсказывает резкие отражения спутников, в то время как они обычно являются размытыми.

2. Согласно теории должны присутствовать спутники второго и третьего порядков, однако они не наблюдаются.

3. Неясно, каким образом длина волны модулированной структуры может возрастать во время старения, так как для этого, по-видимому, необходимо повторное перераспределение атомов меди в больших масштабах.

Гинье предложил другую модель структуры, которая фактически является двумерным вариантом модели, предложенной им для зон Гинье—Престона в сплавах Al—Ag [79]. В сплаве имеются зоны, представляющие собой обогащенный медью слой, который заключен между двумя слоями, обедненными медью, причем увеличение объема в слое, обогащенном медью, компенсируется уменьшением объема внешних слоев, так что эта сложная «зона» остается когерентной с матрицей и не вызывает появления далеко распространяющихся полей напряжений (рис. 79 и 80). Зону с такой структурой часто называют зоной Гинье, но ее не следует путать с хорошо известными зонами Гинье—Престона. По этой модели расстояние между спутниками определяется толщиной зоны и, следовательно, сближение спутников во время старения можно легко объяснить нормальным ростом зоны.

Новые результаты позволяют выбрать модель структуры сплавов Cu—Ni—Fe (в сплавах Cu—Ni—Co [234] и Au—Pt [233, 235], обнаружены такие же эффекты). Тидема, Боуман и Бюргерс [233] показали, что интенсивность спутников в сплавах Au—Pt легко может быть рассчитана с помощью модели Харгривза, тогда как модель Гинье позволяет объяснить их интенсивность лишь в предположении, что ξ имеет большое значение. (см. рис. 79).

Хиллерт, Козн и Авербах [236] изучали кинетику старения в сплавах Cu—Ni—Fe и нашли, что результаты могут быть интерпретированы только на основе модели Даниеля и Липсона. Бидерман и Кнеллер [166] провели рентгеновское и элект-

ронномикроскопическое исследование различных сплавов системы Cu—Ni—Fe и показали, что длины волн модулированной структуры, определенные этими методами, хорошо согласуются между собой, а на микрофотографиях видна периодическая структура, близкая к модели Даниеля и Липсона или Харгривза, в которой число слоев, однако, ограничено приблизительно десятью. Наиболее убедительно первоначальная модель Даниеля и Липсона подтверждается новой теоретической работой

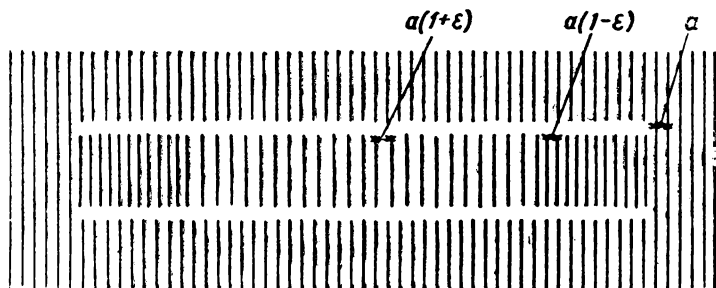


Рис. 79. Модель Гинье для структуры сплавов с сателлитами [165]. Плоскости решетки в центре зоны раздвинуты в отношении $(1 + \xi)$, а по бокам сжаты в отношении $(1 - \xi)$, так что зона в целом остается когерентной с матрицей

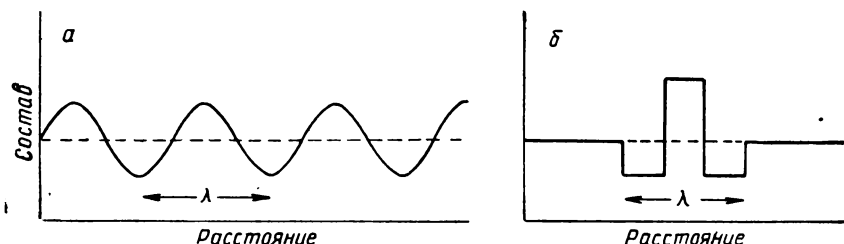


Рис. 80. Схема распределения растворенных атомов в сплаве с сателлитами по модели Даниеля — Липсона (а) [164] и по модели Гинье (б) [165]

Хиллерта [237] и Кана [238, 239] (см. раздел 9.1), которые показали, что сплав, лежащий ниже спинодальной кривой¹, должен спонтанно распасться с образованием синусоидальных модулированных структур, в которых плоскости с постоянным содержанием меди параллельны плоскостям $\{100\}$. Хиллерт показал, что зона Гинье в таком сплаве неустойчива, так как она

¹ Спинодальная кривая определяется как геометрическое место точек на диаграмме состояния, в которых вторая производная свободной энергии по концентрации обращается в нуль, т. е. $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} = 0$. Смысл этой кривой обсуждается ниже (см. раздел 9.1).

также должна вызывать появление модулированной структуры по обе стороны от себя.

Уширение сателлитов вызвано тем, что в сплаве имеются участки модулированных структур с несколько различными длинами волн. Увеличение длины волны во время старения также было предсказано теорией. Если известно, что длина волны в кристалле изменяется в довольно широких пределах, то это изменение должно приводить к разрывам в системе выделений, которые подобны дислокационным линиям в кристаллической решетке. При этом рост выделений может происходить путем, аналогичным «восходящему движению» этих «дислокаций».

Можно сделать вывод, что при наличии набора периодов структура таких сплавов на начальной стадии распада лучше характеризуется первоначальной моделью Даниеля — Липсона. Однако в недавно проведенных работах, посвященных изучению некоторых сплавов на основе никеля, в которых также наблюдались сателлиты, были получены дополнительные данные о распаде такого типа; в свете этих данных картина распада представляется более сложной, чем изложенная выше.

Сплавы на основе никеля. Мананк с сотрудниками [185—188] в сплавах на основе никеля, в том числе в сплаве с 80% никеля и 20% хрома, также наблюдали появление сателлитов. Они исследовали характер сателлитов вокруг узлов обратной решетки на монокристаллах. Было показано, что существует два класса сплавов; в табл. 5.2 дана классификация известных сплавов, а также приведены новые результаты по сплавам Cu—Ti [240] и Al—Zn [241].

Таблица 5.2

Классы сплавов с сателлитами

Сплав	Несоответствие решеток выделения и матрицы %	Тип сплава
Ni — Si	0,24	А (выделения кубической формы)
Ni — Cr — Ti — Al	0,28	
Ni — Cu — Al	0,25	
Cu — Ni — Fe	1,7	Б (выделения пластинчатой формы)
Cu — Ni — Co	1,7	
Cu — Ti	2,6	
Au — Pt	3,4	
Ni — Ti	0,85	
Ni — Al	0,48	
Ni — Al — Ti	0,76	
Ni — Cu — Si	1,0	
Ni — Mo — Si	0,65	
Al — Zn (?)	1,0	

В сплавах типа А для каждого отражения матрицы имеется одна пара диффузных отражений — сателлитов. Максимальная интенсивность сателлитов наблюдается вдоль направления, соединяющего узел обратной решетки матрицы с началом координат; в плоскости, перпендикулярной этому направлению, интенсивность равна нулю. Имеются также слабые максимумы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Эти результаты объясняются существованием в кристалле изолированных, почти изотропных областей. Максимальное несоответствие между структурами матрицы и этих выделений, имеющих приблизительно сферическую форму, наблюдается вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Этот вывод превосходно согласуется с электронными микрофотографиями сплавов типа А (см. рис. 67), на некоторых видны изолированные сферы и кубики с гранями, параллельными плоскостям $\{100\}$.

В сплавах типа Б вблизи каждого угла наблюдаются сателлиты, расположенные на направлениях, параллельных $\langle 100 \rangle$. Для отражений типа hkl имеется три пары сателлитов: для $(hk0)$ — две и для $(h00)$ — одна. Такие рентгенограммы можно объяснить наличием в кристалле пластинчатых областей, параллельных плоскостям типа $\{100\}$, состав которых периодически меняется, т. е. модулированной структуры, которую мы уже рассматривали для сплавов $\text{Cu}—\text{Ni}—\text{Fe}$. Мананк исследовал применимость моделей Даниеля и Липсона [164] и Гинье [165] для объяснения структуры сплавов типа Б. Хотя ни одна из этих моделей не дает полного объяснения всех эффектов, наблюдаемых на рентгеновской дифракционной картине, Мананк считает что, по-видимому, более правильна модель Гинье, так как, во-первых, размеры колец диффузного рассеяния под малыми углами в сплавах $\text{Ni}—\text{Cu}—\text{Si}$ убывают во время старения, свидетельствуя тем самым о росте рассеивающей частицы, и во-вторых, вблизи сверхструктурных отражений с индексами (100) и (110) сателлиты не наблюдаются, в то время как их существование предсказывается моделью Даниеля и Липсона.

Багаряцкий и Тяпкин [242, 243] провели детальное рентгеновское исследование распада в сплавах $\text{Ni}—\text{Ti}$ и $\text{Ni}—\text{Cr}—\text{Ti}$. Они, в частности, изучили изменение отражений сателлитов как функцию длины волны рентгеновского излучения и показали, что эффекты, наблюдаемые на мягком излучении, дают общую картину структуры сплава, в то время как жесткое излучение позволяет подробно изучить локальные объемы сплавов. Кажущееся существование двух промежуточных стадий распада (модулированной структуры и чередующихся пластин двух тетрагональных фаз) является ложным эффектом, который наблюдается только на мягком излучении. Багаряцкий и Тяпкин пришли к выводу, что существует только одна промежуточная стадия. Они показали, что выделения на начальной стадии распада, по-видимому, представляют собой изолирован-

ные зоны Гинье; при дальнейшем старении зарождается большое количество зон, так что возникает некоторое их перекрытие, получающаяся при этом структура хорошо описывается моделью Даниеля и Липсона. К сожалению, Багаряцкий и Тяпкин не применили свои методы для исследования сплавов $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$ и $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Co}$, поэтому не ясно, как будет проходить процесс распада в этих сплавах: в соответствии с моделью Даниеля и Липсона или подобно тому, как это было описано выше для никелевых сплавов. На основании ряда теоретических соображений можно предположить, что должен наблюдаться первый случай (раздел 9), распад сплавов на никелевой основе протекает иначе, так как он не является спинодальным распадом.

Багаряцкий и Тяпкин [242, 243] в матрице сплавов на никелевой основе обнаружили области с тетрагональной решеткой.

Появление тетрагональности было обусловлено напряжениями вокруг частиц γ' -фазы, вызванными когерентностью их с матрицей. Наличие таких напряжений подтверждается электронномикроскопическим исследованием [190]. Структура этих сплавов после длительного старения не ясна. На электронных микрофотографиях сплавов $\text{Ni} - \text{Cr} - \text{Ti}$ [190] наблюдаются выделения кубической формы, распределенные равномерно с некоторой тенденцией к расположению вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. В других сплавах кубические частицы, по-видимому, образуют цепочки в плоскостях $\{100\}$ (см. рис. 64), а в некоторых магнитных сплавах образуются группы вытянутых частиц по плоскостям $\{100\}$ [247].

Мананк [178] предполагает, что различие структуры сплавов А и Б определяется величиной несоответствия между матрицей и частицей выделения. Это величина мала для сплавов типа А, вследствие чего выделения имеют форму, близкую к сферической. В сплавах типа Б — энергия искажений велика (раздел 2), что, по-видимому, благоприятствует образованию выделений пластинчатой формы. Это хорошо объясняет разделение сплавов на два класса, показанное в табл. 5.2, однако не может объяснить некоторые побочные эффекты. Например, не ясно, почему в сплаве $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$ образуется простая модулированная структура, а в сплавах $\text{Ni} - \text{Ti} - \text{Al}$ ряды четко разделенных частиц кубической формы. Мананк [189] показал также, что в одном и том же сплаве при различных режимах обработки могут возникать два типа выделений. В сплаве $\text{Ni} - \text{Al}$ обычно образуются пластинчатые выделения. Однако после медленного охлаждения сплава наблюдаются кубические частицы, а пластины образуются в процессе последующего старения. Ясно, что важными параметрами процесса распада являются степень пересыщения, объемная доля частиц и скорость закалки сплава.

6. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Экспериментальные исследования изменения физических свойств сплавов в процессе старения проводились и неоднократно. Результаты этих исследований опубликованы в обзорах [1, 20, 125], поэтому в данном разделе будут рассмотрены лишь последние эксперименты, относящиеся к содержанию настоящей статьи.

6.1. Твердость

В разделе 10 показано, что хотя твердость служит часто полезным критерием для характеристики процесса старения сплавов, ее абсолютное значение все же не является достаточным показателем прочности сплава. Тем не менее, по относительному изменению твердости можно легко и быстро определить последовательность определенных структурных изменений в сплаве.

Битон и Ролейсон [119, 244] с помощью измерений твердости исследовали процесс возврата (обратного растворения) в сплавах Al—Cu, Al—Cu—Mg и Al—Ag. Они подвергали образцы старению для получения определенных структур с мелкодисперсными выделениями, а затем исследовали скорость разупрочнения при кратковременных выдержках при высокой температуре. На рис. 81 показаны характерные результаты, полученные на сплавах Al—Cu, состаренных до образования зон Гинье — Престона. Температура полного обратного растворения выделений для каждого сплава характеризуется резким переломом кривой твердость — температура. Предел устойчивости зон Гинье — Престона (рис. 89), определенный по результатам этих измерений, находится в полном соответствии с данными, полученными Силкок и др. [109] по значениям предельных температур последовательно образования зон Гинье — Престона и θ'' -фазы. Битон и Ролейсон провели аналогичные измерения для θ' -фазы и также получили определенное подтверждение обратного растворения θ' -фазы в сплаве, состаренном примерно при 360°C . Однако

результаты, полученные Графом [245] с помощью рентгеноструктурного анализа, показали, что в то время как растворение зон Гинье — Престона и θ'' -фазы приводит к образованию пересыщенного твердого раствора, предшествующему зарождению

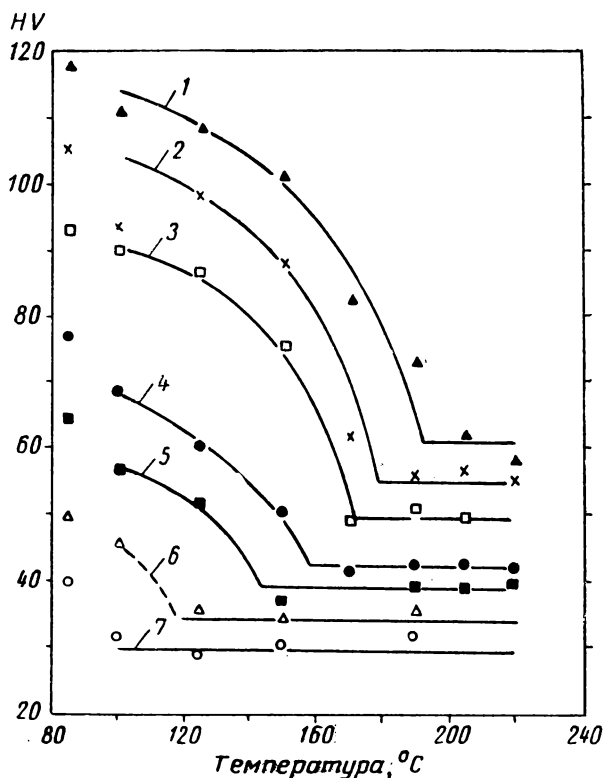


Рис. 81. Зависимость твердости Al—Cu-сплавов от температуры обратного растворения. Перелом на кривых соответствует минимальной температуре обратного растворения у каждого сплава [119]. Номинальное содержание меди в сплаве, % (вес.):

1 — 4,5; 2 — 4,0; 3 — 3,5; 4 — 3,0; 5 — 2,5; 6 — 2,0; 7 — 1,5

θ' -фазы, растворение θ' -фазы сопровождается ростом θ -фазы и, следовательно, полного возврата никогда не достигается.

Результаты, полученные Битоном и Ролейсоном на сплавах Al—Ag, объяснить труднее, так как на кривых твердость — температура, по-видимому, имеются два перегиба. Битон и Ролейсон предполагают, что перегиб низкотемпературной части кривой соответствует растворению зон Гинье — Престона, а в высокотемпературной части — образованию в матрице небольших наруше-

ний укладки. Этот процесс конкурирует с процессом растворения зон Гинье — Престона. Оба объяснения нуждаются в уточнении, поскольку Герольд [54] показал, что зоны Гинье — Престона устойчивы при температурах гораздо более высоких, чем температура обратного растворения, указанная Битоном и Ролейсоном (см. раздел 9). В то же время электронномикроскопическое исследование не выявляет в матрице изолированных нарушений укладки (дефектов упаковки). Возможно, что низкотемпературный (примерно при 160° С) возврат твердости в сплавах Al—Ag является следствием перехода от упорядоченного состояния η к неупорядоченному — ϵ (см. раздел 5). Высокотемпературный перелом на кривой твердость — температура (примерно при 300° С) не связан с растворением зон Гинье — Престона.

6.2. Характеристики упругости

Величина модуля упругости сплавов изменяется в процессе формирования зон Гинье — Престона и выделений мелкодисперсных фаз [20] по особому закону. Для подробного анализа изменений упругих свойств в связи с изменением структуры сплавов теория упругости разработана еще недостаточно. Однако измерения упругих свойств можно использовать для того, чтобы проследить за кинетикой процессов выделения мелкодисперсных фаз.

Файн и Чоу [246] применили этот способ для исследования низкотемпературного старения сплава Al—Cu. Они показали, что энергия активации роста зон Гинье — Престона составляет примерно 6 эв, что соответствует данным, приведенным в табл. 3. 1. Допустим, что объемная доля мелкодисперсных фаз α_t , выделяющихся за время t , представлена выражением:

$$\frac{\alpha_t}{\alpha_0} = 1 - e^{-kt^m}, \quad (6.1)$$

где α_0 — объемная доля мелкодисперсных фаз, соответствующая полному выделению; k и m — константы. В этом случае $m \approx 1/2$.

Файн и Чоу [246] попытались объяснить полученные результаты теорией диффузионных потоков вдоль дислокаций, предложенной Тернбаллом [40] (см. раздел 3). Хэм в работе [248] показал, что, если рост мелкодисперсных выделений в форме пластинок, характеризующихся постоянным отношением длины к толщине, определяется диффузионными процессами, то показатель степени m в уравнении (6.1) равен $3/2$.

Герман и Файн [249] продолжили это исследование для того, чтобы сравнить кинетику старения сплавов Al—Ag после закалки и после термической обработки на обратное растворение. В обоих случаях энергия активации роста зон Гинье — Престона оказалась равной $0,45 \pm 0,1$ эв. После обратного растворения скорость диффузии сначала примерно на порядок превышает величину, которую можно ожидать, исходя из экстраполяции данных высо-

котемпературных измерений; однако впоследствии скорость диффузии становится ниже, приближаясь к предполагаемому значению. Указанный эффект, очень незначительный по сравнению с аналогичной разницей, обнаруженной после закалки, является, по-видимому, следствием избыточной концентрации вакансий, остающихся в решетке после охлаждения от температуры обратного растворения и затем мигрирующих к местам стока. Герман и Файн пришли к выводу, что их результаты согласуются с предположением Герольда [215] о том, что некоторые атомы серебра в процессе обратного растворения покидают зоны Гинье — Престона, а при возобновлении старения возвращаются, по мере увеличения размеров этих зон.

6.3. Магнитные свойства

Магнитные измерения применяют для исследования процессов старения, при которых пересыщенная матрица распадается на фазы, одна из которых магнитная, а вторая — немагнитная. Сплавами такого типа являются $\text{Cu} - \text{Co}$, $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$ и $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Co}$. Последние при старении дают на рентгенограмме Дебая — Шерера отражения типа сателлитов (см. раздел 5.4). В этих условиях магнитное насыщение сплава прямо пропорционально полному объему выделений. Начальная магнитная восприимчивость сплава связана с размером магнитных частиц (при условии, что состав этих частиц известен, а диаметр не превышает примерно 120 Å). Форму частиц можно определить, имея данные измерений магнитного момента или ферромагнитного резонанса. Зависимость коэрцитивной силы и произведения $BH_{\text{мах}}^*$ от формы и размера частиц более сложная; на величину указанных характеристик влияет также и упругая деформация.

Ливингстон и Бекер [12, 157] на сплавах $\text{Cu} - \text{Co}$ исследовали интервал концентраций, в котором мелкодисперсная фаза представляет собой твердый раствор, обогащенный кобальтом (кобальт имеет г. ц. к. решетку). Они обнаружили, что все растворенное вещество после закалки очень быстро выделяется в виде мелкодисперсной фазы, в то время как в процессе старения размер частиц увеличивается равномерно (рис. 82). Выделяющиеся мелкодисперсные частицы имеют вначале сферическую форму, хотя после длительного старения наблюдается тенденция к образованию пластин [250]. Образование выделений представляет собой, следовательно, простое огрубление частиц, а кинетика старения, как показал Ливингстон [12], находится в хорошем соответствии с уравнением Гринвуда [53] для конкурентного роста нескольких сферических частиц. Данные, представленные на

* $BH_{\text{мах}}$ — произведение индукции B и максимальной напряженности магнитного поля $H_{\text{мах}}$. Прим. перев.

рис. 82, свидетельствуют о том, что размеры частиц, определенные с помощью магнитных измерений, хорошо согласуются с размерами частиц, определенными по данным электронно-микроскопического исследования (см. раздел 4.3).

Гаунт [251] провел аналогичные опыты на сплаве $\text{Au} + 1,5\% \text{Co}$. В этом сплаве последовательность выделения мелкодисперсных фаз является, очевидно, более сложной, чем в сплаве $\text{Cu} - \text{Co}$, так как кинетика роста мелкодисперсных выделений в образцах, закаленных на воздухе, значительно отличается от кинетики

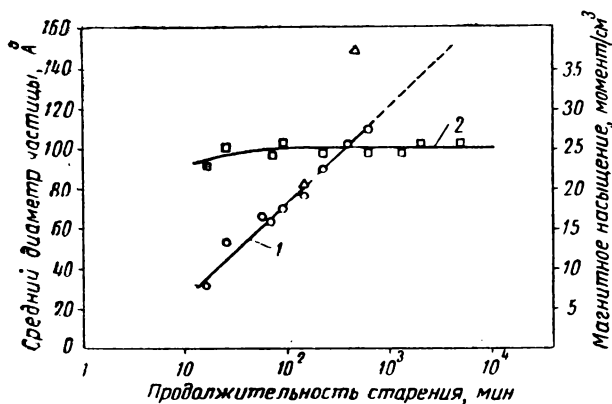


Рис. 82. Зависимость диаметра частиц выделений (1) и магнитного насыщения (2) сплава $\text{Cu} - \text{Co}$ (2% Co) от продолжительности старения при 600°C . Две точки, обозначенные как Δ и полученные с помощью электронно-микроскопических измерений, находятся в хорошем соответствии с результатами магнитных измерений [12]

роста в образцах, закаленных в воде. Магнитное насыщение после закалки равно нулю, а в процессе старения равномерно увеличивается, пока не достигает значения, соответствующего полному выделению растворенного элемента. Таким образом, выделение мелкодисперсных фаз представляет собой хорошо известный процесс зарождения и роста. Разница между сплавом $\text{Au} + 1,5\% \text{Co}$ и сплавами системы $\text{Cu} - \text{Co}$, в которой при закалке происходит быстрое скопление растворенных атомов, связана, по-видимому, с различием в соотношении атомных диаметров растворителя и растворенного элемента (в сплавах $\text{Al} - \text{Co}$ несоответствие в атомных диаметрах составляет 12%, а в сплавах $\text{Cu} - \text{Co}$ — только 2%). Привлекая для сравнения сплавы $\text{Au} - \text{Ni}$, Гаунт приходит к заключению, что высокое значение коэрцитивной силы у сплавов $\text{Au} - \text{Co}$ является следствием анизотропной формы мелкодисперсных частиц, причем наибольший эффект достигается при закалке в воду. Так как между решетками Au и Co

большее несоответствие, возможно, что в процессе старения образуется, по крайней мере, одно промежуточное выделение, а магнитные свойства могут быть интерпретированы, исходя из представления о том, что в матрице образуется один тип выделения, а на дислокациях — другой. Проведенные недавно трансмиссионные электронномикроскопические исследования позволяют предположить, что мелкодисперсные выделения или выраиваются вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ [252], или, что более вероятно, образуют пластины в плоскостях $\{100\}$ [253].

Магнитные свойства сплавов $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$ и $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Co}$ аналогичны свойствам сплавов $\text{Cu} - \text{Co}$, хотя морфология выделений первых двух сплавов отличается от морфологии выделений сплавов $\text{Cu} - \text{Co}$ (см. раздел 4.3). В этих сплавах при старении магнитное насыщение остается практически постоянным, в то время как температура точки Кюри постепенно увеличивается [166, 254]. Таким образом, мелкодисперсные выделения образуются уже при закалке, а старение вызывает только конкурентный рост выделившихся частиц. Данные магнитных измерений позволяют также предположить, что частицы выделений имеют форму пластинок. Такое представление о формировании выделений при старении хорошо подтверждается результатами рентгеновского и электронномикроскопического анализа (см. разделы 4.3 и 5.4).

У сплавов $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Co}$ и $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$, как и у сплавов $\text{Cu} - \text{Co}$, коэрцитивная сила после закалки с высокой скоростью равна нулю. Однако при старении она быстро увеличивается, достигая максимального значения при выдержках, соответствующих примерно максимуму твердости. Такое совпадение заставило Гейслера [20, 234] предположить, что оба максимума появляются непосредственно перед нарушением когерентности в результате образования в сплаве максимальных упругих искажений. Это объяснение еще можно признать справедливым для пика твердости, однако тщательные магнитные измерения, выполненные Гаунтом [251] для сплава $\text{Au} - \text{Co}$, а также Бидерманом и Кнеллером [166, 254] для сплавов $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$ и $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Co}$, привели к заключению, что для получения высоких значений коэрцитивной силы выделяющиеся частицы должны иметь анизотропную форму. С другой стороны, это объяснение неприменимо к случаю выделения сферических частиц в сплаве $\text{Cu} - \text{Co}$, для которого данные электронномикроскопического исследования подтверждают наличие полей упругого искажения (см. раздел 4.3).

7. ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК

Многие бинарные сплавы, случайно или специально содержат небольшое количество (0,5—1%) третьего элемента. Этот элемент может приводить к появлению грубодисперсных частиц интерметаллического соединения, нерастворимого при температуре гомогенизации и, следовательно, мало влияющего на характеристики старения сплава (см. раздел 4. 5). С другой стороны, третий элемент может вызвать изменение последовательности процесса выделения за счет изменения растворимости основного легирующего элемента либо вследствие того, что третий элемент способствует образованию какого-либо выделения, присущего тройному сплаву (например, *S*-фаза в сплавах Al — Cu — Mg). В данном разделе этот вид добавок не рассматривается, поскольку в изучаемых системах образование мелкодисперсных выделений подобно таковому в бинарных сплавах. Проанализированы будут лишь те случаи, в которых добавка очень незначительных количеств третьего элемента (от 0,01 до 0,1%) оказывает большое влияние на последовательность выделения в чистом бинарном сплаве.

Влияние «малых добавок» на свойства алюминиевых сплавов исследовал Харди с сотрудниками [1, 225]; можно с уверенностью сказать, что выводы, сделанные Харди на основании этих исследований, применимы и для других сплавов. По мнению Харди [255], так называемая нормальная последовательность образования мелкодисперсных выделений в значительной степени зависит от присутствия малого количества элемента, который является обычной примесью в сплаве.

Влияние малых количеств примесных элементов может быть двояким; во-первых, их присутствие может изменить кинетику образования зон Гинье — Престона, так что наблюдаемая скорость диффузии растворенного элемента оказывается сильно пониженной; во-вторых, они могут способствовать зарождению выделения промежуточного типа. Хорошо известно, например, разное действие примесных элементов Cd, Sn или In на бинар-

ный сплав Al—Cu. Суммарный результат действия малых примесей состоит в таком нарушении последовательности процесса старения, при котором образование зон Гинье—Престона почти полностью подавляется.

Любое объяснение действия малых добавок на кинетику процесса выделения вторичных фаз должно соответствовать основной теории образования скоплений атомов и зон Гинье—Престона в закаленных сплавах (см. 3.3). Чтобы объяснить пониженную скорость образования зон Гинье—Престона, Харди [255, 256] предложил несколько теорий, однако лишь одна из них удовлетворяет вышеуказанному требованию. Атомные диаметры элементов (Cd—2,98 Å, In—3,25 Å, Sn—3,02 Å), используемых в качестве эффективных малых добавок, превышают атомный диаметр алюминия (2,86 Å), который в свою очередь превышает атомный диаметр меди (2,56 Å). Харди полагает, что атомы элементов малых добавок, обладающие большим диаметром, действуют как ловушки для малых атомов растворенных элементов и таким образом уменьшают количество атомов, принимающих участие в образовании зон Гинье—Престона. Против этой теории имеется два возражения. Во-первых, такое скопление растворенных атомов являлось бы зародышем зоны Гинье—Престона и, во-вторых, соотношение концентраций элементов в сплаве таково, что каждый атом легирующих малых добавок должен захватывать несколько сот атомов меди. Это обстоятельство кажется невероятным, если из скопления не образуется зона Гинье—Престона.

Другой вариант объяснения предложили Силкок [72], а также Кимура и Хазигути [257]. По их мнению, атомы малых добавок могли бы захватывать избыточные вакансии и, таким образом, понижать скорость образования зон Гинье—Престона. Это объяснение естественно вытекает из последних теорий кинетики образования зон Гинье—Престона (см. раздел 3.3) и достоверно в количественном отношении, поскольку концентрации вакансий и малых добавок близки.

Кимура и Хазигути для проверки своей теории исследовали изменение удельного электросопротивления сплава 1,7% Al + Cu + 0,006% Sn при старении после закалки. Они обнаружили, что электросопротивление этого сплава меняется гораздо медленнее, чем чистого бинарного сплава, и подсчитали, энергию активации этого процесса: $E_M \approx (1,12 \pm 0,16) \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ ($0,7 \pm 0,1 \text{ эв}$) [для сравнения см. табл. 3.1, в соответствии с которой для сплава Al—Cu $E_M \approx 0,82 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ ($0,51 \text{ эв}$)]. Это позволяет предположить, что энергия связи между вакансией и атомом олова примерно на $0,32 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ ($0,2 \text{ эв}$) больше, чем между вакансией и атомом меди. Это означает, что большинство вакансий связано с атомами олова, а скорость диффузии атомов меди (и, следовательно, образования зон Гинье—Престона) довольно низка.

Силкок показала, что задержки в образовании зон Гинье—Престона можно частично избежать, применяя закалку с высокой скоростью, при этом вакансии, не связанные с атомами олова при температуре гомогенизации, могут вызвать некоторое перераспределение атомов меди при температуре старения прежде, чем эти вакансии будут захвачены атомами олова. Несомненно, для более тщательной проверки теории влияния малых добавок необходимо провести гораздо больше экспериментов. Однако в настоящее время эта теория представляет единственное объяснение, удовлетворяющее имеющимся экспериментальным данным.

Необходимо также объяснить роль малых добавок в увеличении скорости зарождения θ' -фазы в сплавах Al—Cu. Непосредственное участие атомов малых добавок в этом процессе подтверждается тем, что их влияние можно устранить, подвергнув материал перед старением холодному деформированию. Возможно, что атомы малых добавок захватываются образующимися дислокациями и создают вокруг них примесные атмосферы [202].

Силкок, Хилл и Харди [228] исследовали последовательность процесса старения в сплаве Al—Cu—In с помощью дифракции рентгеновских лучей. Они подтвердили подавление процессов формирования зон Гинье—Престона и θ'' -фазы и обнаружили, что образование мелкодисперсных выделений θ' -фазы сопровождается появлением некоторых необычных эффектов, не связанных с дифракционными пятнами θ' -фазы или алюминия.

Силкок, Хилл и Харди предполагают, что эти аномальные дифракционные эффекты связаны с новым строением поверхности раздела между θ' -фазой и матрицей. Изменение строения ее происходит за счет абсорбции на ней атомов элементов малых добавок. Объяснение это логично, так как позволяет представить, каким образом небольшое количество атомов может оказывать значительное влияние на энергию поверхности раздела между фазами старения и матрицей и, следовательно, понижать критический размер зародыша при одной и той же степени пересыщения твердого раствора. Дополнительное доказательство того, что влияние малых добавок непосредственно связано с наличием промежуточной стадии выделения, получено Харди [255]. Он показал, что влияние Cd на сплавы Al—Cu—Li проявляется только при определенных составах этих сплавов. Это значит, что влияние данной малой добавки становится ощутимым только при некоторых особых структурах выделившихся фаз.

Харди сделал заключение о том, что можно предвидеть, будет ли тот или иной сплав реагировать на присутствие малых добавок. Пусть приращение прочности, вызываемое холодной деформацией с последующим старением, превышает сумму приращений прочности, вызванных в отдельности только деформированием и только старением. Это значит, что холодная деформация и малые добавки способствуют зарождению выделений в

сплаве, которое в обычных условиях¹ затруднено. Это правило хорошо выполняется при легировании кадмием многих алюминиевых сплавов, таким образом, и холодная деформация, и добавление кадмия повышают склонность к старению у сплавов Al—Cu, у некоторых сплавов Al—Cu—Li и сплавов Al—Cu—Mg (в последнем случае Cd образует интерметаллическое соединение с Mg и, следовательно, в качестве малой добавки следует использовать Sn). Однако ни холодная деформация, ни малые добавки кадмия не дают эффекта в сплавах Al—Zn—Mg или Al—Zn—Mg—Cu [258].

Недавно Польшер [152, 153] показал, что малые добавки серебра к сплаву Al—Zn—Mg приводят к росту пика твердости этого сплава, особенно при высоких температурах, что противоречит правилу Харди. Холодная деформация сплава перед старением также не нарушает эффект Польшера, как это наблюдали у сплавов Al—Cu—Cd. По-видимому, атомы Ag действуют не так, как атомы Cd в сплавах Al—Cu. Зарождение η' -фазы может происходить на вакансионных скоплениях определенного вида. Атомы серебра, присутствующие в сплаве, влияя на распределение этих вакансионных скоплений, особенно вблизи границ зерен [259].

Можно предложить и другой вариант объяснения, исходя из дисперсности выделений фаз старения в этих двух сплавах. В разделе 13 настоящей работы показано, что на стадии выделения частицы θ' -фазы обладают критическим размером, так что любое увеличение скорости зарождения θ' -фазы приведет к росту количества частиц, пересекаемых дислокацией, что сопровождается повышением прочности. Дисперсность выделений в сплавах Al—Zn—Mg обычно уже очень высока, и поэтому прочность сплава менее чувствительна к изменению количества частиц выделений. Важно отметить, что основное улучшение свойств сплавов Al—Zn—Mg, содержащих серебро, происходит в процессе старения при высоких температурах, когда частицы обычно более крупные и дисперсность может достигнуть такого значения, при котором дислокации проходят между частицами (см. раздел 13.4). На рис. 83, а и б отчетливо видно, что в присутствии добавок серебра частицы выделяющихся фаз становятся более дисперсными. Свободная от выделений область, расположенная у границ зерен, исчезает. Это, по-видимому, приводит к росту устойчивости сплава против растрескивания, вызываемого коррозией под напряжением. Повысить качество материала аналогичным образом можно также и в сплавах Al—Cu—Cd [202].

Полученные на алюминиевых сплавах результаты показывают, что при введении малых добавок можно получить замет-

¹ Без холодной деформации и малых добавок.

ное улучшение как прочностных, так и других характеристик материала. Однако применить результаты, полученные на указанных сплавах алюминия, к другим композициям будет трудно до тех пор, пока не станет окончательно ясен механизм дей-

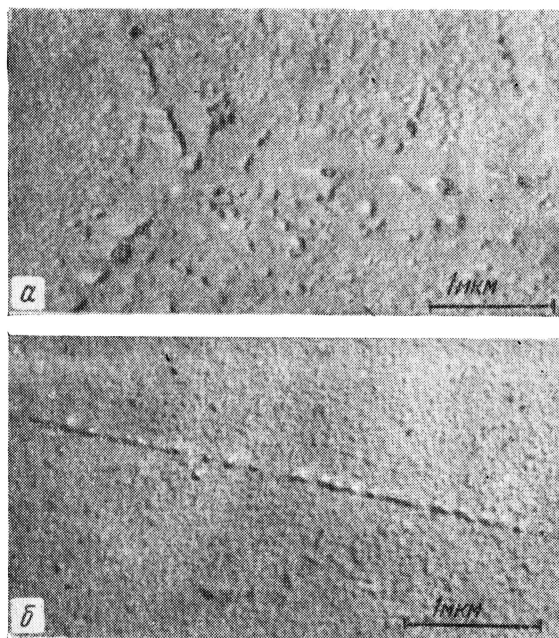


Рис. 83. Электронномикроскопические снимки угольной реплики сплава $\text{Cu} + 2,7\% \text{ Al} + 2,6\% \text{ Zn} + 0,5\% \text{ Mg}$, состаренного в течение суток при 175°C :

a — без добавки серебра; *b* — с добавкой 0,8% серебра. При добавлении серебра выделения становятся более мелкодисперсными и исчезает свободная от выделений зона у границы зерен [153]

ствия малых добавок. В настоящее время найти эффективные по своему действию добавки можно лишь путем многократных проверочных испытаний, в процессе которых возможны и ошибки.

8. ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ

Холодная деформация, предшествующая старению, часто оказывает существенное влияние на процесс выделения при старении сплавов. Обычно холодная деформация увеличивает максимальное значение твердости сплава, хотя (см. раздел. 7) приращение твердости в процессе старения может быть и ниже, чем у недеформированного сплава. На кинетику старения холодная деформация оказывает сложное влияние; при этом скорость упрочнения обычно оказывается повышенной, хотя Бергезен [260] на алюминиевых сплавах высокой чистоты и обнаружил противоположный эффект. В некоторых случаях противоречивые результаты получались даже на одном и том же сплаве. Так, например, на системе Al—Cu Граф обнаружил, что после холодной деформации примерно на 30%, скорость образования зон Гинье—Престона увеличилась, однако Мураками и др. [261] определили, что увеличилась скорость выделения θ' -фазы, а скорость образования зон Гинье—Престона, наоборот, уменьшилась.

На основе полученных выводов (см. разделы 3, 4 и 7), можно объяснить влияние, которое обычно оказывает холодная деформация на процесс выделения при старении сплавов.

Влияние холодной деформации на образование зон Гинье—Престона. Результаты исследования по определению удельного электросопротивления, рассмотренные в разделе 3, показывают, что холодная деформация не влияет на начальную скорость старения образцов, закаленных с высокой скоростью, однако, при этом скорость исчезновения вакансий оказывается повышенной и, следовательно, окончательная степень распада твердого раствора становится ниже. Незначительное влияние холодной деформации на начальную скорость распада твердого раствора объясняется, по-видимому, тем, что концентрация вакансий, введенных с помощью интенсивного деформирования (10^{-5} — 10^{-6}), существенно ниже, чем концентрация вакансий, введен-

ных с помощью закалки (около 10^{-4}). Дислокации, порождаемые в результате пластического деформирования, в процессе старения действуют как дополнительные места стоков для мигрирующих вакансий. Следовательно, скорость исчезновения вакансий в этом случае будет больше, чем у недеформированного образца. При медленном охлаждении образца, а также при ступенчатой закалке или закалке с обработкой на обратное растворение, холодная деформация часто увеличивает начальную скорость старения, приближая ее к скорости старения образцов, подвергнутых закалке с высокой скоростью охлаждения (см. рис. 7). По-видимому, это происходит в результате миграции части избыточных вакансий к временным стокам, которыми могут быть образовавшиеся скопления вакансий. Холодная деформация, предшествующая старению, может привести к уничтожению вакансионных скоплений и перераспределению вакансий. Она может воздействовать только на кинетику образования зон Гинье—Престона, поскольку в настоящее время еще нет экспериментального доказательства того, что дислокации действуют как участки предпочтительного зарождения этих зон. В большинстве случаев испытываемые образцы имеют слишком большое поперечное сечение, чтобы можно было обеспечить высокую скорость охлаждения. Поэтому основное влияние холодной деформации заключается в увеличении скорости образования зон Гинье—Престона. Однако при этом из-за неизбежного введения в металл дополнительных стоков для вакансий, ограничивается максимальный размер зоны.

Влияние холодной деформации на зарождение промежуточного выделения. Многими исследователями обнаружено, что холодная деформация, предшествующая старению, увеличивает скорость зарождения промежуточного выделения. Силкок [124] детально исследовал влияние такого деформирования на последовательность процесса старения сплавов Al—Cu. Оказалось, что ориентация частиц θ' -фазы, определенная по рентгенограммам, зависит от количества активных систем плоскостей скольжения. В кристаллах, содержащих одну резко выраженную систему следов скольжения, было обнаружено лишь две из трех возможных ориентаций. Там, где направление скольжения расположено в плоскости (001) θ' -фазы, обнаружена промежуточная ориентация. Частицы θ' -фазы всех трех ориентаций присутствовали в кристаллах, имеющих несколько ясно выраженных систем следов скольжения. Эти результаты согласуются с данными проведенного анализа (см. раздел 4.4) и показывают, что зарождение θ' -фазы может совершаться на дислокациях, введенных в материал при пластическом деформировании, как при закалке, так и после нее. Очень сильное деформирование приводит к зарождению равновесной θ -фазы при комнатной температуре [125], преимущественно в участках решетки с очень большим искажением.

Предпочтительное зарождение промежуточной фазы на дислокациях объясняет некоторые из противоречивых результатов, полученные на деформированных перед старением образцах. В сплаве, который упрочняется в результате образования зон Гинье — Престона и разупрочняется вследствие образования промежуточных фаз (примером служат сплавы $Al-Zn$), предварительная холодная деформация вызывает при последующем старении быстрое снижение прочности. С другой стороны, если при образовании мелкодисперсных выделений промежуточной фазы сплав может быть упрочнен (это наблюдается в системе $Al-Cu$), то в результате деформации, предшествующей старению, произойдет быстрое, прогрессивное увеличение прочности в процессе старения.

Влияние холодной деформации на свойства сплавов с низкой концентрацией. Холодная деформация может подавить выделение мелкодисперсных фаз в сплаве с низкой концентрацией легирующих компонентов (сплавы на основе разбавленных твердых растворов). В этом случае увеличение плотности дислокаций оказывается достаточным для собирания большинства растворенных атомов в примесные облака, окружающие дислокации, и, следовательно, степень пересыщения матрицы понижается. Такое явление было обнаружено в малоуглеродистых сталях [262], по своему характеру оно подобно вредному влиянию, оказываемому холодной деформацией на сплавы с малыми добавками легирующих элементов (см. раздел 7).

Можно сделать вывод, что влияние холодной деформации на мелкодисперсные выделения при старении представляет собой комбинированный эффект, состоящий из большого количества конкурирующих явлений. В совокупности этих явлений особенно важно соотношение между увеличением скорости формирования зон Гинье — Престона и ростом скорости зарождения выделений промежуточных фаз. В одной из последних работ [263] предполагается, что большое значение имеет также и режим деформирования (циклическое нагружение или простое растяжение). Таким образом, конечный результат применения предварительного холодного деформирования, как правило, сложен. Выделение элементарных составляющих эффектов и изучение их природы требует дальнейших исследований.

9. ФОРМА И УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЙ

9.1. Теории фазовых превращений

Гиббс [264] показал, что существует два типа фазовых превращений. Разница между ними иллюстрируется рис. 84, на котором представлена кривая изменения свободной энергии в зависимости от состава для гомогенной системы, метастабильной

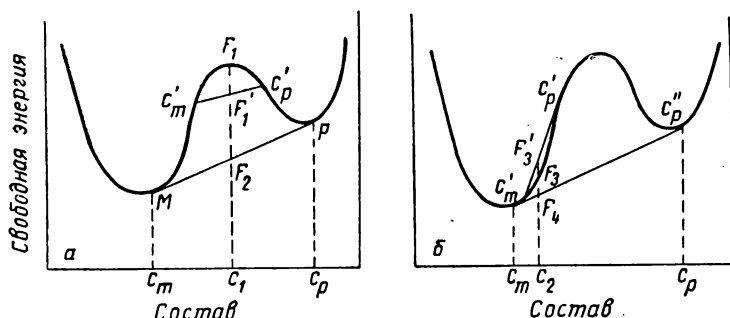


Рис. 84. Зависимость свободной энергии от состава сплава:
а — спинодальный распад; б — зарождение и рост вторичной фазы

по отношению к фазам M и P в интервале концентраций от c_m до c_p . На рис. 84, а показана фаза с исходными значениями концентрации c_1 и свободной энергии F_1 . Она может распадаться с образованием смеси фаз M и P , так что среднее значение свободной энергии системы понижается до F_2 . На ранних стадиях этого превращения две выделяющиеся фазы могут иметь составы, соответствующие концентрациям c'_m и c'_p , при этом средняя свободная энергия системы F'_1 будет ниже, чем F_1 . Фазовое превращение этого типа, называемое обычно «спинодальным распадом», совершается при непрерывном понижении свободной энергии. Энергетический барьер для зарождения новых фаз от-

существует и превращение происходит по всему объему кристалла, хотя изменения концентрации в начале превращения малы.

Рис. 84, б иллюстрирует фазовое превращение второго типа. Это превращение в твердой фазе, характеризуется составом c_2 и свободной энергией F_3 . Так же как и в первом случае, эта фаза метастабильна по отношению к двум фазам, M и P , обладающим в совокупности средней свободной энергией F_4 . Однако, если рассматривать ранние стадии превращения, то видно, что средняя свободная энергия F'_3 , характеризующая фазы c'_m и c'_p , больше, чем F_3 . Чтобы произошло

уменьшение свободной энергии системы, состав фазы P должен достигнуть состава, соответствующего точке c_d .

Следовательно, для зарождения новых фаз необходимо преодолеть энергетический барьер. Превращение не начнется, если в системе не будут иметь место большие локальные флуктуации состава, при которых в небольших по размеру областях достигается концентрация, соответствующая точке c_p^* .

Второй тип превращения — это обычный процесс зарождения и роста новых фаз, характерный для большинства систем, упрочняющихся при старении. Переход от превращения одного типа к другому происходит в точках перегиба кривых свободной энергии, в которых $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} = 0$. Кривую, представляющую собой геометрическое место

этих точек и называемую обычно «спинодальной кривой», можно нанести на диаграмме фазового равновесия (рис. 85). Знак параметра $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2}$ определяет также знак коэффициента диффузии [276], так

как

$$D = \frac{D_0 c (1 - c)}{RT} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial c^2}, \quad (9.1)$$

где c — концентрация растворенного компонента; D_0 — величина, включающая статистическую вероятность локального превращения. В пределах области, ограниченной спинодальной кривой, величины $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2}$ отрицательны, следовательно величина D также отрицательна и случайные флуктуации концентрации в твердом растворе будут возрастать («восходящая» диффузия). В этом

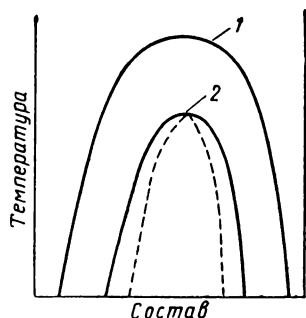


Рис. 85. Область неравновесия на диаграмме равновесия, соответствующая образованию некогерентной фазы (кривая 1) и гипотетической когерентной фазы (кривая 2). Пунктирная линия соответствует кривой спинодального распада; под влиянием энергии искажений эта кривая смещена относительно положения кривой некогерентной фазы

случае энергетический барьер для зарождения новых фаз отсутствует. В области между спиnodальной кривой и кривой фазового равновесия величины $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2}$ и D положительны, и резкие различия в концентрации будут нивелироваться (случай «нисходящей» диффузии). Следовательно, при этом существуют энергетический барьер, который необходимо преодолеть для начала превращения.

Оба типа превращения по существу представляют собой два крайних случая, имеющих место в обычных реальных системах, однако большинство теорий о зарождении фаз рассматривает их как самостоятельные. Главная трудность единой теории заключается в определении свойств поверхности раздела между двумя фазами, особенно в определении энергии и толщины этой поверхности. Хиллерт [237] (одномерный случай), а также Кан и Хиллард [266] пытались определить их с помощью обобщенной теории гомогенного зарождения. Методы расчета, предложенные указанными авторами, приводят к аналогичным результатам. В настоящей статье будет рассмотрен метод Кана и Хилларда. Полученные ими результаты дают довольно интересные сведения о микроструктуре сплавов, для которых характерны рентгенограммы с сателлитами (см. раздел 5.4).

Кан и Хиллард вывели уравнение свободной энергии Гельмгольца для бездефектной несжимаемой жидкости

$$F = \int_V [f'(c) + k(\nabla c)^2] dV, \quad (9.2)$$

где $f'(c)$ — свободная энергия единицы объема гомогенного материала с составом c ; $k(\nabla c)^2$ — мера поверхностной энергии (появляется из-за наличия градиента концентрации на поверхности раздела двух фаз). Величина этого члена в уравнении уменьшается по мере увеличения толщины поверхности раздела.

Если вещество пересыщено растворенным компонентом, то уравнение (9.2) может быть использовано для нахождения минимальной величины F , соответствующей определенной толщине поверхности раздела. Профиль критического зародыша, т. е. наименьшего зародыша, который может расти с непрерывным уменьшением свободной энергии, можно изобразить как функцию степени пересыщения (рис. 86). При незначительном пересыщении зародыш имеет гомогенный состав и ярко выраженную поверхность раздела. Однако вблизи спиnodальной кривой радиус зародыша становится очень большим, поверхность раздела между зародышем и исходной фазой становится размытой, а состав — неоднородным. Радиус зародыша критической величины при нулевом пересыщении равен бесконечности. С ростом пересыщения, вместо того чтобы уменьшаться до нуля в области, ограниченной спиnodальной кривой, он проходит через минимальное значение и при достижении этой кривой вновь обра-

щается в бесконечность. Одним из недостатков этого метода расчета является то обстоятельство, что не учитывается энергия искажений, которая затрудняет образование зародыша.

Рассмотрим устойчивость раствора в области концентраций, ограниченной спинодальной кривой. Для этого случая Кан [238] предложил метод расчета с учетом энергии искажений. Любые колебания в составе можно выразить рядами Фурье, поэтому сначала необходимо точно определить степень устойчивости гомогенного раствора по отношению к небольшим синусоидальным флуктуациям состава с различными значениями длины волны. Разница в свободных энергиях единичных объемов гомогенного раствора и раствора, содержащего флуктуации с длиной волны $2\pi/\beta$, представлена выражением

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^2}{4} \times \left(\frac{\partial^2 f_1}{\partial c^2} + 2k\beta^2 + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} \right), \quad (9.3)$$

где A и k — положительные константы; E — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона; η — линейное расширение кристаллической решетки, вызываемое единичным изменением состава. Если это выражение имеет отрицательный

знак, то раствор является нестабильным. Очевидно, что по отношению к малым флуктуациям с бесконечной длиной волны твердый раствор впервые становится неустойчивым в точках, расположенных на смещенной кривой спинодального распада¹, для которых

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial c^2} + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} = 0. \quad (9.4)$$

Это означает плавный переход от одного типа превращения к другому, так как выше было показано, что вне области, ограниченной спинодальной кривой, радиус зародыша стремится к бесконечности и, когда система оказывается в точке монотектоид-

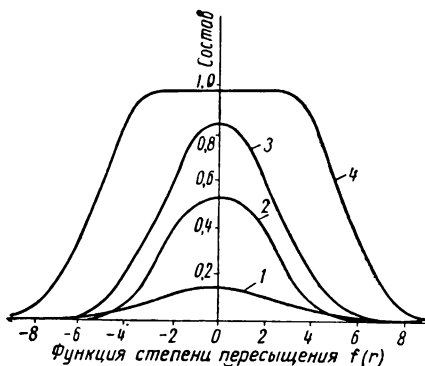


Рис. 86. Зависимость относительного содержания растворенного компонента от функции радиуса зародыша $f'(r)$, характеризующая профиль критического зародыша, образующегося в пересыщенной матрице с различной степенью пересыщения [277]. Параметр c_0 соответствует исходному составу системы. Величины $c_0 = -0.5$ и $c_0 = -0.08$ соответствуют зарождению зародыша и спинодальному распаду:

1 — $c_0 = -0.30$; 2 — $c_0 = -0.35$; 3 — $c_0 = 0.40$; 4 — $c_0 = -45$

¹ См. рис. 85, пунктирная кривая. Прим. перев.

ного равновесия, различие в концентрации между зародышем и матрицей становится бесконечно малым.

Член уравнения (9.4), характеризующий энергию искажения решетки, подавляет реакцию спинодального распада, так что кривая равновесия смещается из нормального положения (см. рис. 85). Величина смещения при этом очень велика; в системе Al—Zn, для которой разница в атомных диаметрах составляет всего лишь около 2%, она равна 40°С и достигает 200°С в системе Au—Pt, для которой разница в атомных диаметрах составляет примерно 4%. Кан показал, что в смещенном положении эта кривая действительно характеризует спинодальное равновесие когерентных фаз. Соответствующая этому случаю предпологаемая граница раздела фаз показана на диаграмме состояния (см. рис. 85).

Из уравнения (9.3) следует, что по мере смещения члена $\frac{\partial^2 f^r}{\partial c^2}$ в сторону отрицательных значений внутри области, ограниченной спинодальной кривой, раствор становится все более неустойчивым по отношению к участкам материала, характеризующимся флуктуацией состава с малой длиной волны. Это означает, что при некотором заданном значении $\frac{\partial^2 f^r}{\partial c^2}$ раствор нестабилен по отношению ко всем флуктуациям состава с длиной волны большей, чем критическая величина λ_c . В начале распада появляется спектр флуктуаций состава, характеризующихся длинами волн в интервале от λ_c до бесконечности. Вслед за этим определенные флуктуации развиваются быстрее остальных. Особенно быстро разрастаются участки, характеризующиеся флуктуацией состава с длиной волны $\lambda_c/\sqrt{2}$. Таким образом, средняя длина волны со временем должна увеличиваться, что и наблюдалось в действительности при рентгеноструктурном исследовании сплавов, которые при старении дают рентгенограммы с сателлитами (см. раздел 5.4). После завершения распада, длина волны флуктуаций продолжает увеличиваться вследствие постепенного огрубления структуры. Это приводит к понижению свободной энергии смеси.

Кан [239] проанализировал влияние упругой анизотропии на спинодальный распад. Поскольку у всех кристаллов с обычной кубической решеткой (за исключением молибдена [9]) модуль упругости обладает минимальным значением в направлении $\langle 100 \rangle$, раствор становится нестабильным прежде всего по отношению к флуктуациям состава в направлении, перпендикулярном плоскостям $\{100\}$. Это положение подтверждается экспериментом (см. раздел 5.4), поскольку все известные сплавы, которые при старении дают рентгенограммы с сателлитами, претерпевают распад по плоскостям $\{100\}$. Помимо сплавов молибдена, наиболее склонны к образованию флуктуаций на других плоскостях (кроме $\{100\}$) сплавы алюминия, у которых модуль

упругости вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ лишь на 10% превышает модуль упругости вдоль направлений $\langle 100 \rangle$.

Экспериментальных данных, которые можно использовать для количественной проверки теорий, изложенных в этом разделе, еще недостаточно. Хиллерт, Коэн и Авербах [236] обнаружили, что длина волны модулированных структур, присутствующих в сплавах системы Cu—Ni—Fe, несколько превышает предсказанную величину, однако это может быть следствием некоторого огрубления структуры, которое произошло прежде, чем можно было приступить к измерениям. Ван дер Торн и Тедема [235, 267] вычислили положение спинодальной кривой в области нерастворимости в системе Au—Pt, а также измерили скорость распада сплавов как внутри, так и за пределами области, ограниченной спинодальной кривой. Они установили, что внутри области, ограниченной спинодальной кривой, скорости распада значительно выше; однако расчеты, выполненные Каном, приводят к заключению, что положение спинодальной кривой определено Ван дер Торном и Тедемой неточно и, следовательно, ценность этого эксперимента сомнительна. Вероятно, как это предположил Хиллерт [246], энергетический барьер, препятствующий образованию зародышей при спинодальных флуктуациях за пределами области, ограниченной спинодальной кривой, слишком мал и поэтому не играет заметной роли. Следует подчеркнуть, что при данном анализе мы рассматривали лишь массивный материал, не содержащий дефектов. Наличие дислокаций и поверхностей раздела должно, очевидно, воздействовать на эти превращения.

9.2. Метастабильная диаграмма состояния и растворение выделений

В предшествующем разделе мы ввели понятие диаграммы фазового равновесия для метастабильной когерентной фазы. Построение таких диаграмм уже использовалось в литературе, в частности Борелиусом и Ларсеном [268] для сплавов Al—Ag, и недавно это было теоретически обосновано Каном. В настоящей работе показано, что с помощью диаграммы метастабильного равновесия фаз можно объяснить образование зон Гинье—Престона и выделений промежуточных фаз, а также явление растворения зон (выделений).

Герольд [58—60, 216, 217] показал, что полученные им результаты рентгеновского анализа сплавов Al—Zn и Al—Ag лучше всего интерпретировать на основе диаграмм метастабильного равновесия фаз, представленных на рис. 87 и 88. Для системы Al—Zn Герольд провел измерения только при комнатной температуре, и кривая, представленная на рис. 87, является просто продолжением кривой, ограничивающей высокотемпературную область разрыва растворимости, до встречи с низкотемператур-

ными точками. Это хорошо согласуется с отдельными результатами, полученными другими авторами. В частности, Дэш и Файн [303] не обнаружили зон Гинье—Престона в сплаве с 1,65% Zn, состаренном при комнатной температуре (предельная растворимость Zn, по Герольду, равна 1,8%). Пансери и Федериги [57], а также Граф [61] установили, что зоны Гинье—Престона в сплаве с 4,5% Zn были неустойчивы при температурах, превышающих 100° С (на диаграмме, приведенной Герольдом, этот предел составляет примерно 110° С). По измерениям параметра кристаллической решетки Гарвуд, Дэвис и Ричардс [138] установили, что в составе метастабильной, обогащенной цинком

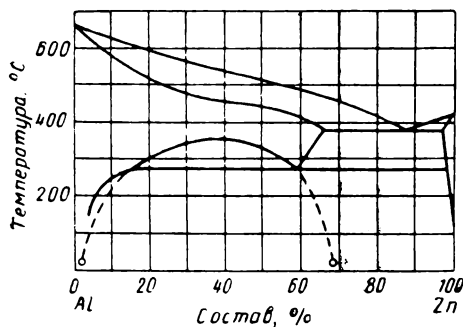


Рис. 87. Диаграмма состояния сплавов Al—Zn [60], на которой показана предполагаемая метастабильная область нерастворимости. о — экспериментальные точки

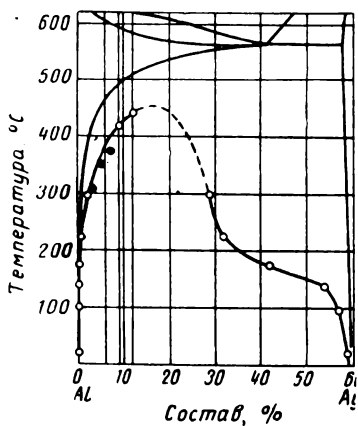


Рис. 88. Диаграмма состояния сплавов Al—Ag [216], на которой показана предполагаемая метастабильная область нерастворимости.

о — экспериментальные точки;
● — точки по данным измерения удельного электросопротивления [49]

фазы, содержится 62% Zn, в то время как Герольд определяет эту величину равной 69%.

Диаграмма метастабильного равновесия фаз в сплавах Al—Ag (см. рис. 88) построена по многочисленным точкам, соответствующим различным температурам; следовательно, асимметричную форму этой кривой можно считать достоверной. Герольд предполагает, что сужение, наблюдаемое на диаграмме при температуре примерно выше 160° С, вызвано переходом от низкотемпературного упорядоченного состояния η к разупорядоченному состоянию ϵ . Эта кривая подтверждается также другими результатами, в частности данными измерения удельного электросопротивления, полученными Борелиусом и хорошо соответствующими рассматриваемой кривой (см. рис. 88). Диаграмма метастабильного равновесия фаз для сплавов Al—Cu, представленная на рис. 89, взята из работы Битона и Ролейсона

[119] (см. раздел 6.1). Предельная температура, определяемая по результатам исследования зависимости твердости от времени, полученным Силкок, Хиллом и Харди [109], оказывается немного ниже предельной температуры, соответствующей растворению зон Гинье — Престона.

Рассмотренные выше диаграммы, соответствующие системам Al — Zn, Al — Ag и Al — Cu, иллюстрируют применимость понятия диаграммы метастабильного равновесия фаз для определения устойчивости промежуточных выделений. Эти диаграммы лучше всего объясняются, если принять, что начальная стадия образования выделений характеризуется не максимальным уменьшением свободной энергии, а минимальной энергией активации. Таким образом, в пределах области, ограниченной пунктирными кривыми на рис. 87, зоны Гинье — Престона, не являясь единственной формой выделений, просто выделения в виде таких зон образуются наиболее быстро, а затем за счет растворения этих выделений образуются фазы, обладающие более низкой свободной энергией, но требующие для своего образования более высоких значений энергии активации. Линия растворения зон Гинье — Престона и выделений промежуточных фаз всегда смещена в сторону наиболее низких температур и более высоких концентраций растворенного элемента по сравнению с линией растворения фаз, пребывающих в равновесном состоянии, так как в первом случае свободная энергия при комнатной температуре более близка к свободной энергии конечного твердого раствора. Устойчивость зон Гинье — Престона в сильной степени зависит от искажения кристаллической решетки, возникающего при образовании этих зон, поскольку искажение решетки повышает свободную энергию сплава. Из-за сильных искажений решетки зоны Гинье — Престона, образующиеся в системе Al — Cu, становятся неустойчивыми при температурах выше 200°С; в то время как в сплавах Al — Ag, у которых разница атомных диаметров растворителя и растворенного элемента невелика, эти зоны устойчивы вплоть до 450°С.

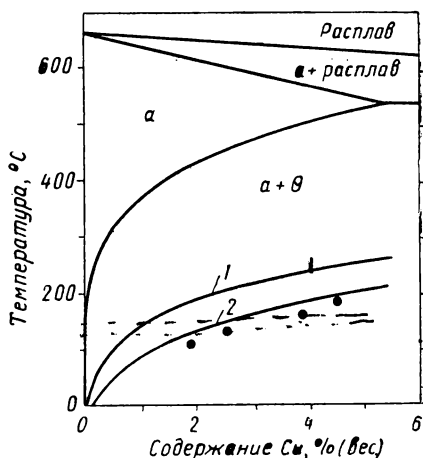


Рис. 89. Диаграмма состояния сплавов Al — Cu [119], на которой показаны границы метастабильных областей существования зон Гинье — Престона и θ' -фазы:
1 — линия растворения θ' -фазы; 2 — линия растворения зон Гинье-Престона; ● — предельная температура, при которой наблюдалось последовательное образование зон Гинье-Престона и θ' -фазы [112]

Диаграммы метастабильного равновесия фаз позволяют объяснить также явление растворения выделений. Во многих сплавах, состаренных при низкой температуре, кратковременный нагрев при более высокой температуре вызывает растворение выделений и быстрое снижение прочности. Причиной этого явления, обнаруженного Гейлером [269], считали то, что при температуре растворения зон критический размер зародыша превышает размер зон Гинье — Престона [270]. Однако это предположение нельзя считать правильным, так как минимальная температура растворения зон Гинье — Престона в широком интервале размеров зон постоянна. Единственным исключением является случай, когда сплав подвергнут сильной холодной деформации [125]. Делингер и Кнапп [272] первыми высказали предположение, что обратное растворение выделений определяется существованием метастабильного равновесия фаз; это объяснение подтверждено исследованием Силкок, Хилла и Харди [109]. Они показали, что температура растворения выделений у сплавов Al — Cu, содержащих зоны Гинье — Престона, совпадает с предельной температурой образования этих зон. Таким образом, можно считать, что растворение зон Гинье — Престона и промежуточных фаз на линии метастабильного равновесия совершенно аналогично растворению равновесных фаз на линии устойчивого равновесия. Для того чтобы в сплаве протекало истинное растворение выделений, необходимо, как это отмечено Графом [245], выполнение единственного условия — низкотемпературные выделения не должны действовать как зародыши для более устойчивой фазы. При невыполнении этого условия будет одновременно происходить образование новой фазы и растворение промежуточной фазы и, следовательно, состояние истинного растворения (образование гомогенного твердого раствора) не может быть достигнуто. Эта особенность хорошо проявляется у сплавов Al — Cu. На образцах, содержащих зоны Гинье — Престона и выделения θ'' -фазы, можно получить растворение выделений, однако в образцах, содержащих выделения θ' -фазы, по мере растворения ее происходит зарождение θ -фазы [245]. Важно отметить также, что при обработке на растворение фазы, зарождающиеся на дислокациях, будут растворяться не всегда. Например, если обработке на растворение подвергнуть сплав, содержащий выделения θ'' - и θ' -фазы (см. рис. 28), то θ'' -фаза будет растворяться, а θ' -фаза будет быстро расти, но, поскольку объемная доля θ' -фазы невелика, это не окажет влияния на прочность сплава.

Полное растворение зон в сплавах Al — Ag может быть получено только при высоких температурах, однако некоторое снижение прочности в результате частичного растворения происходит и при температуре около 160°С, при которой зоны Гинье — Престона переходят из состояния η в состояние ϵ .

9.3. Форма выделений

В разделе 2 было показано, что частицы выделений с параметром кристаллической решетки, слегка отличным от параметра матрицы, имеют форму пластинок, расположенных по плоскостям $\{100\}$ так, что максимальное искажение распространяется в направлении минимального модуля упругости. В табл. 9.1 указаны форма и плоскости габитуса небольших выделений, образующихся в некоторых широко известных сплавах. Известны четыре основных формы выделений: сферы, кубы, диски и иглы. Сферические выделения образуются обычно в том случае, если разница в атомных диаметрах компонентов не превышает 3%, а диски — при разнице в 5% и выше. Кубическая форма является некоторым промежуточным состоянием, которое до сих пор наблюдали только у некоторых сплавов никеля. В основном частицы кубической формы считают примерно сферическими с небольшими искажениями формы из-за анизотропии кристаллической решетки. У никеля, как известно, анизотропия достаточно высокая. Возникновение сферической формы диктуется необходимостью сохранения минимального отношения площади поверхности частицы к ее объему.

Набарро [6, 7] показал, что для сильно деформированных выделений минимальная энергия соответствует частицам, имеющим форму диска. Если принять в расчет упругую анизотропию, то плоскостью габитуса диска должны быть плоскости $\{100\}$. Из данных табл. 9.1 видно, что это правило соблюдается для всех сплавов с решеткой г. ц. к. и о. ц. к., за исключением сплавов системы Al—Zn, в которой промежуточная кубическая фаза α' образуется, по-видимому, по плоскостям $\{111\}$ (см. раздел 4.3). Этот аномальный результат пока не получил достаточного экспериментального подтверждения. Интересно, однако, отметить, что некоторого отклонения от плоскости габитуса $\{100\}$ можно было бы ожидать у алюминия, поскольку он относительно изотропен [$E_{\langle 100 \rangle} = 99000 \text{ Мн/м}^2$ ($10\,100 \text{ кГ/мм}^2$) и $E_{\langle 111 \rangle} = 114000 \text{ Мн/м}^2$ (11600 кГ/мм^2)].

Набарро [6, 7] не рассматривал специально возможность образования иглоподобных зон Гинье — Престона в сплавах Al—Mg—Si, так как они вносят энергию искажения большую, чем дискообразные, хотя и меньшую, чем сферические. Гинье [129] предположил, что в этом случае большое значение имеет распределение атомов в иглообразном включении и что структура, подобная структуре фазы Mg_2Si , соответствует матрице только в направлении $[100]$. Следовательно, это направление является главным направлением роста и выделение должно происходить в виде игл.

Можно предположить, что в сплавах с большой объемной долей мелкодисперсных выделений будет существовать некоторое взаимодействие их индивидуальных полей напряжений, а

Таблица 9.1

Форма мелкодисперсных выделений в сплавах простых систем

Система сплава	Кристаллическое строение матрицы	Тип выделения	Форма выделения	Плоскость или направление габитуса в матрице	Разница в атомных диаметрах (% по отношению к основному металлу)*2
Al — Ag	Г. п. к.	Зоны Гинье—Престона	Сфера	—	+0,7
Al — Cu	То же	То же	Диск	{100}	—11,8
Al — Cu	» »	θ'' -фаза	»	{100}	—
Al — Mg	» »	Не ясен	Иглы	$\langle 110 \rangle$	+10,8
Al — Zn	» »	Зоны Гинье—Престона	Сфера	—	—1,9
Al — Zn	» »	α' -фаза	Диск	{111}	—
Al—Cu—Mg	» »	Г — П — Б*1	Иглы или сфера	—	—1,0
		Зоны Гинье—Престона—Багаряцкого			(Cu:Mg=1:1) —6,5
Al—Cu—Mg	» »	S''-фаза или зоны Гинье—Престона—Багаряцкого	Сфера (?)	—	(Cu:Mg=3:1) —
Al—Mg—Si	» »	Зоны Гинье—Престона	Иглы	$\langle 100 \rangle$	+2,5
Al—Zn—Mg	» »	То же	Сфера	—	(Mg:Si=2:1) +2,6
Au — Pt	» »	Упорядоченный твердый раствор	«Периодический» тип выделений	{100}	(Mg:Zn=1:2) 3,8*3
Cu — Be	» »	Зоны Гинье—Престона	Диск	{100}	—8,8
Cu — Co	» »	То же	Сфера	—	—2,8
Cu — Ti	» »	γ' -фаза*4	Диск*5	{100}	+9,0
Cu—Ni—Fe	» »	Упорядоченный твердый раствор	«Периодический» тип выделений	{100}	0,4*3
Cu—Ni—Co	» »	Упорядоченный твердый раствор	То же	{100}	1,5*3
Cu—Al ₂ O ₃	» »	Al ₂ O ₃	Диски тригональной симметрии	{111}	—
Cu — BeO	» »	BeO	То же	{111}	—
Cu — SiO ₂	» »	SiO ₂	Сфера	Частицы аморфны	—
Fe — C	О. ц. к.	ϵ -карбид, Fe ₃ C	Диск	{100}	+70
Fe — C	То же	То же	Вытянутые пластины	{110} <111>	+2 в направлении <111>
Fe — Cu	» »	Зоны Гинье—Престона	Сфера	—	+4,6
Fe — N	» »	α'' -фаза	Диск	{100}	+10,1
Fe — Mo	» »	Зоны Гинье—Престона	»	{100}	+7,2

Система сплава	Кристаллическое строение матрицы	Тип выделения	Форма выделения	Плоскость или направление габитуса в матрице	Разница в атомных диаметрах (% по отношению к основному металлу)**
Ni — Al Ni — Si	Г. ц. к. То же	γ' -фаза* ⁴ γ' -фаза* ⁴	Диск* ⁵ Куб	{100} Грани параллельны плоскостям {100}	+5,0 —2,2
Ni — Ti Ni — Cr — Ti	» » » »	γ' -фаза* ⁴ γ' -фаза* ⁴	Диск* ⁵ Куб	{100} Грани параллельны плоскостям {100}	+9,5 +5,0 (Ni:Cr=4:1)
Ni — Cr — Al	» »	λ' -фаза* ⁴	»	{100} Грани параллельны плоскостям {100}	+4,8 (Ni:Cr=4:1)

*¹ Зоны Гинье—Престона — Багаряцкого в интерпретации Силкок [224]. *² Как правило, разницу в атомных диаметрах вычисляли по изменению параметра кристаллической решетки, вызываемому добавлением растворяемого элемента [144], поэтому приведенные цифры больше, чем цифры, характеризующие разницу атомных параметров матрицы и выделения второй фазы (см. табл. 5.2). *³ Цифры характеризуют разницу в атомных параметрах матрицы и выделения второй фазы, представляющей собой упорядоченный твердый раствор. *⁴ Выделения второй фазы в этих сплавах изоморфны γ' -фазе (Ni₃Al) в сплавах Ni — Al. *⁵ Выделения второй фазы в этих сплавах классифицированы как дискообразные, однако каждый диск представляет собой слой, состоящий из кубов.

оно может повлиять на рост выделений. Это наблюдается в сплавах на никелевой основе, в которых выделения кубической формы имеют тенденцию располагаться вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ или скапливаться в плоскостях {100}. В обоих случаях такая группировка частиц должна понижать энергию искажения системы. Указанная тенденция аналогична энергетически выгодному процессу взаимодействия краевых дислокаций, приводящему к образованию малоугловых границ.

Последний тип выделений, указанных в табл. 9.1, назван «периодическим». Этот термин, по-видимому, дает наилучшее определение структуры, которая образуется в результате спинодального распада по плоскостям куба {100}. В действительности структура сплава, содержащего малую объемную долю мелкодисперсных выделений, состоит из сферических или кубических мелкодисперсных частиц, расположенных в правильном порядке по углам простой кубической решетки [248]. Параметр этой решетки равен длине волны распада. В сплаве с большей объемной долей выделений последние образуют ряд стержней, расположенных вдоль ребер куба (по направлениям $\langle 100 \rangle$). В большинстве случаев «периодический» тип структуры настоль-

ко характерен и отличен от других (см. рис. 57), что наилучшим образом позволяет судить о возможности спинодального распада в данном сплаве. В сплавах с низкой объемной долей выделений это выражено менее заметно. Например, в сплавах на основе никеля выделяющиеся при спинодальном распаде правильно расположенные кубические частицы могут располагаться и в линию.

Авторами настоящей работы показано, что в сплавах алюминия нет эффективных барьеров для образования зон Гинье — Престона. В связи с этим важно выяснить, является ли распад в сплавах алюминия примером спинодального распада. Мейеринг [274] предположил, что образование зон в сплавах Al — Cu представляет случай спинодального распада, однако спинодальная кривая может быть получена путем простого пересчета равновесной кривой растворения, взятой по диаграмме устойчивого равновесия фаз. При этом энергия искажения не учитывается. В одной из последних работ Кана [239] сделано предположение, что спинодальная кривая Мейера должна сместиться в область очень низких температур, что делает ее неприменимой к реальным сплавам Al — Cu. Делингер с сотрудниками [272, 273] согласны с тем, что образование зон Гинье — Престона в сплавах Al — Ag и Al — Zn может происходить с непрерывным понижением свободной энергии, поскольку энтропия конфигурации связана с наличием зон. Это означает, что сплав по существу должен соответствовать области, ограниченной спинодальной кривой, а структура, образующаяся в результате распада (см. рис. 32), представляет приведенный выше пример, когда мелко-дисперсные выделения фаз старения располагаются по углам куба. Если это предположение верно, то расстояние между частицами должно иметь минимальную величину, зависящую от степени пересыщения. При исследовании структур таких сплавов это обстоятельство несомненно было бы полезно для расшифровки результатов, полученных методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (см. раздел 5.1).

Можно сделать вывод, что процесс спинодального распада несомненно существует в сплавах Cu — Ni — Fe и Cu — Ni — Co. Наличие такого распада в других системах, и особенно в сплавах на никелевой основе, можно признать лишь возможным.

Из табл. 9.1 видно, что большинство промежуточных выделений — диски, а их плоскость габитуса — это плоскость, параллельная когерентной поверхности раздела или поверхности раздела, в наибольшей степени приближающейся к когерентной. Например, в г. ц. к. металлах выделения, обладающие гексагональной структурой, располагаются по плоскостям {111}, выделения с кубической или тетрагональной структурой — предпочтительно по плоскостям {100}. Есть основание считать, что критерий Набарро, учитывающий энергию искажения, все-таки важен, поскольку некоторые равноосные выделения, в тех случаях ког-

да они обладают малыми размерами, могут расти в избранных направлениях и принимать какую-то предпочтительную форму, как это и имеет место в сплавах Al—Si [147, 148], Fe—Mo [181, 182] и Cu—Co [250].

9.4. Последовательные стадии образования выделений

Литература, касающаяся упрочнения при старении, изобилует специальными терминами, такими как «низкотемпературное упрочнение», «высокотемпературное упрочнение», «естественное старение», «искусственное старение» и «предстарение». В этом разделе будет показано, что эти различия искусственны и лишь приводят к недоразумениям.

Существуют две теории, рассматривающие последовательность выделения фаз во взаимосвязи с упрочнением при старении. Гейслер [20] считает, что все явления, связанные с различными стадиями старения, в особенности изменение дифракционной картины рентгеновских лучей, можно связать с единственным типом промежуточных выделений. Однако форма выделения при этом первоначально полностью развивается только в одном или двух измерениях. Это соответствует так называемой «теории последовательности». Гинье [82] согласен с тем, что каждая стадия связана с определенным типом выделений, однако он считает, что первые выделения еще не имеют четкой формы, и вводит понятие о стадии «предстарения». Подробная аргументация приведенная при трактовке рентгенограмм, в основном свидетельствует в пользу теории Гинье, рассматривающей последовательность в образовании различных типов выделений. Однако Гинье [125] считает, что в начале процесса образования выделений «не имеет места наличие двух различных фаз». Эта мысль должна быть решительно отвергнута, так как ее можно признать правильной лишь в случае, если сплав находится в состоянии переходных флуктуаций, когда зоны Гинье—Престона непрерывно растворяются и образуются вновь. В обычных же условиях зоны Гинье—Престона, так же как и равновесные выделения, определенно представляют собой вторую фазу. Единственное различие между ними касается природы поверхности раздела, которая в случае зон когерентна и, возможно, более размыта, чем в случае образовавшихся частиц равновесных фаз. Причиной того, что между зонами Гинье—Престона и промежуточными выделениями усматривают разницу, связана с результатами расшифровки рентгенограмм. В первом случае структура сплава очень близка к структуре исходной матрицы, просто рефлексы матрицы оказываются несколько искаженными. Во втором же случае дифракционная картина заметно отличается от дифракционной картины матрицы. Таким образом, указанное выше разделение понятий зон Гинье—Престона и выделений промежуточной фазы является искусственным, оно связано со

спецификой методики исследования и не может быть физически обосновано. Например, при электронномикроскопическом исследовании не наблюдается разницы в изображении зон Гинье — Престона, θ'' и θ' -фазы, не говоря уже о том, что они обладают близкими размерами и одинаково влияют на окружающую матрицу (сравните рис. 20, 24 и 31).

Можно сделать вывод, что термин «зоны Гинье — Престона» полезен при описании начальных выделений, образующихся в различных сплавах, у которых структура выделений подобна структуре матрицы. Применение этого термина не означает, что имеется в виду какое-либо отличие от образующихся вслед за зонами промежуточных выделений и что каждый тип выделения связан с определенной границей метастабильного равновесия на диаграмме устойчивого равновесия фаз (см. раздел 9.2). Аналогично этому термины «низкотемпературное упрочнение» «высокотемпературное упрочнение», «естественное старение» и «искусственное старение» не характеризуют какие-либо физические различия в природе процесса и поэтому являются бесполезными. Так, например, низкотемпературное упрочнение сплавов на никелевой основе может быть связано с образованием выделений γ' -фазы, которая образуется при старении в интервале температур 500—800° С.

В большинстве сплавов при старении выделяется, по крайней мере, одна промежуточная фаза, а последовательность старения при любой температуре просто определяется следующим правилом: на начальной стадии распад сплава происходит таким путем, при котором энергия активации процесса минимальна.

10. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Выделение меткодисперсных фаз из твердого раствора вызывает большой интерес главным образом потому, что это явление обычно сопровождается значительным увеличением предела текучести. Чтобы понять природу такого упрочнения, необходимо детально разобраться, каким образом движущиеся дислокации взаимодействуют с частицами выделений второй фазы. На первый взгляд эта задача кажется непреодолимой, поскольку пока еще не выяснены закономерности взаимного пересечения большого количества дислокаций в чистом металле. Нет также определенного объяснения, чем определяются величины критического приведенного напряжения сдвига, наблюдаемые у монокристаллов чистых металлов.

Однако значительное увеличение прочности дисперсионно твердеющих сплавов до некоторой степени упрощает проблему, так как в определенных случаях известно, что именно является препятствием, определяющим сопротивление движению дислокаций (другими факторами, вносящими свой вклад в прочность материала, можно практически полностью пренебречь). Поэтому в случаях, когда известна структура и распределение выделений, являющихся препятствиями, можно попробовать произвести количественный анализ прочностных характеристик материала.

Выделения, препятствующие движению дислокаций, обычно возникают не в матрице чистого металла, а в матрице, содержащей в твердом растворе другие элементы. Присутствие в матрице растворенных элементов вызывает заметное увеличение предела текучести, особенно при низких температурах.

Критическое приведенное напряжение сдвига монокристаллов чистых г. ц. к. металлов очень мало и равно примерно $0,98 \text{ Мн/м}^2$ ($0,1 \text{ кг/мм}^2$). Добавление элементов, приводящее к образованию твердого раствора, заметно увеличивает критическое приведенное напряжение сдвига. Эти эффекты были рас-

смотрены в обзорных статьях Зеегера [277] и Хоникомба [278]. Увеличение критического проведенного напряжения сдвига меди при добавлении ряда элементов колебалось при комнатной температуре от 1,96 до 9,8 Мн/м^2 (от 0,2 до 1,0 кГ/мм^2) в расчете на 1% (ат.) растворенного элемента [279, 280]. Увеличение критического приведенного напряжения сдвига, вызываемое растворением элементов в алюминии [281] и магнии [282], характеризуется величиной того же порядка. Во всех системах сплавов влияние растворенных элементов на критическое приведенное напряжение сдвига более заметно при низких температурах, а при 0° К может быть в три раза больше, чем при комнатной температуре.

Увеличение критического приведенного напряжения сдвига металла, возникающее при растворении в нем других элементов, отчасти может быть следствием того, что на начальной стадии деформирования движение дислокаций затормаживается атомами растворенных элементов, образующих вокруг дислокаций примесные атмосферы. Иногда это приводит к появлению резкого предела текучести (зуба текучести). Однако объяснить подобные эффекты полностью не удастся, так как зуб текучести наблюдается не всегда, а напряжение течения кристаллов, подвергнутых небольшому растяжению (до заметного увеличения плотности дислокаций), существенно не уменьшается. Следовательно, на дислокации, движущиеся в кристалле твердого раствора, действует некоторое напряжение трения, препятствующее их перемещению; при этом кривая напряжение — деформация имеет тот же обычный вид, что и для чистого металла. Например в случае, г. ц. к. металлов протяженность различных стадий на кривой напряжение — деформация может заметно изменяться, однако, одни и те же стадии различаются совершенно четко. В статье Зеегера [277] приведено множество таких примеров.

Напряжение трения может возникать в результате упругого взаимодействия между движущимися дислокациями и растворенными атомами, электрического взаимодействия, нарушения ближнего порядка или образования сегрегаций в твердом растворе. Соответствующие теоретические расчеты были проведены Зеегером [277]. Недостаток многих теорий заключается в том, что твердый раствор рассматривается как разупорядоченный, в то время как весьма сомнительно, всегда ли он действительно является полностью разупорядоченным.

Определение критического приведенного напряжения сдвига монокристалла пересыщенного твердого раствора показывает, что рост предела текучести в расчете на атомный процент растворенного элемента характеризуется величиной того же порядка, что и в непересыщенном твердом растворе. В этом можно убедиться, сравнивая результаты, полученные Джоулем и Брайкоттом [281], а также Дью-Хьюгсом и Робертсоном [283], при исследовании действия добавок меди к алюминию. Если предот-

вратить образование в твердом растворе скоплений растворенных атомов, то скорость увеличения критического приведенного напряжения сдвига алюминия при добавлении меди остается одинаковой при содержании меди как выше, так и ниже предела растворимости. В некоторых пересыщенных твердых растворах при определенной температуре, возможно, и нельзя предотвратить образование скоплений растворенных атомов или выделений. В этом случае наблюдается скачок скорости изменения критического приведенного напряжения сдвига при увеличении

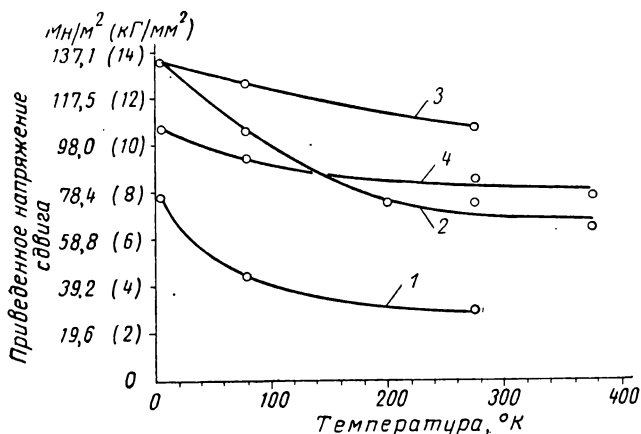


Рис. 90. Температурная зависимость приведенного критического напряжения сдвига монокристаллов сплава Al 21,7% Cu в состоянии пересыщенного твердого раствора [302]:

1 — полученного по методу обратного растворения; 2 — того же сплава, состаренного при 130° С для выделения зон Гинье-Престона; две кривые относятся к сплаву, в котором была выделена θ'' -фаза: 3 — старение при 130° С; 4 — старение при 190° С.

содержания легирующего элемента выше предела растворимости. Это явление хорошо иллюстрируется результатами работы Хесснера и Шрайбера [284], в которой они исследовали алюминий, содержащий малые добавки серебра. Количество серебра меньше соответствующего пределу растворимости либо не вызывает, либо вызывает незначительное изменение критического приведенного напряжения сдвига. Однако, если добавка серебра превышает предел растворимости, изменение критического приведенного напряжения сдвига чрезвычайно велико. В разделе 5 настоящей работы было показано, что при содержании серебра в алюминии выше предела растворимости получить разупорядоченный твердый раствор невозможно.

Критическое приведенное напряжение сдвига монокристаллов как пересыщенных, так и ненасыщенных твердых растворов обычно в сильной степени зависит от температуры. На рис. 90

представлена температурная зависимость критического приведенного скалывающего напряжения монокристаллов сплава Al—Cu в состоянии пересыщенного твердого раствора, а также на различных стадиях старения, когда в сплаве присутствуют либо зоны Гинье—Престона, либо выделения θ'' -фазы. Видно, что при 4,2° К предел текучести сплава, содержащего выделения, выше предела текучести твердого раствора не более чем в 2 раза, однако при комнатной температуре это различие становится значительно больше, особенно для сплава с крупными частицами θ'' -фазы. Сразу же можно сделать вывод, что для эффективного упрочнения сплава при комнатной температуре выделения не должны быть слишком мелкими, в противном случае дислокации получают возможность огибать эти частицы в результате термических флуктуаций. На примере системы Al—Cu видны основные особенности, характерные для сплава с ярко выраженным эффектом дисперсионного твердения. При комнатной температуре сплав обладает наибольшим пределом текучести в том случае, если в нем содержатся полностью или частично когерентные выделения размером от 5 до 100 нм (от 50 до 1000 Å), расстояние между которыми имеет величину того же порядка.

Обычно механические свойства дисперсионно твердеющих сплавов приводятся в литературе в форме, неудобной для количественной проверки гипотез, привлекаемых для объяснения полученных значений прочности. Большинство исследователей пользуется результатами измерений твердости. Однако твердость не всегда является достаточной характеристикой механических свойств сплавов. Результаты испытаний на твердость, в особенности испытаний по Виккерсу, обсуждаются в работах Тейбора [285, 286]. Значения твердости зависят как от величины предела текучести, так и от характеристик деформационного упрочнения материала. Тейбор установил, что у ненаклепанного поликристалла предел текучести при растяжении составляет примерно одну треть от величины твердости по Виккерсу. У материалов, имеющих аналогичные кривые напряжение—деформация, величина твердости по Виккерсу может быть непосредственно связана с напряжением течения при средней пластической деформации, равной примерно 8%.

Дью-Хьюгс [287] сопоставил результаты измерения твердости с результатами тщательно проведенного испытания монокристаллов на растяжение. На рис. 91 представлена зависимость критического приведенного напряжения сдвига и твердости по Виккерсу от продолжительности старения при 190° С для монокристаллов сплава Al + 1,7% Cu. Характер изменения критического приведенного напряжения сдвига хорошо описывается кривой изменения твердости. Видно, что критическое приведенное напряжение сдвига полностью состаренного сплава превышает соответствующее напряжение для закаленного сплава на

120%, в то время как соответствующее увеличение твердости составляет лишь 46%. Следовательно, характеристики, определяемые при испытаниях на растяжение, более чувствительны к изменениям, возникающим при старении сплава. На рис. 104 представлен другой, очень важный случай, в котором измерения твердости совершенно не позволяют обнаружить искомый эффект. Здесь рост предела текучести монокристаллов и последующее его снижение в зависимости от времени старения сопровождается значительным изменением скорости упрочнения. Этот эффект является типичным для многих упрочняющихся

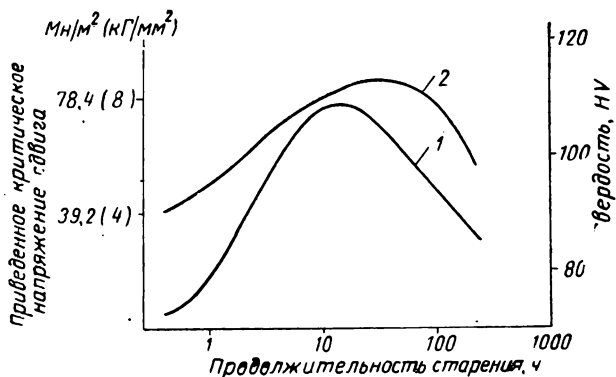


Рис. 91. Зависимость твердости образцов сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{Cu}$ после закалки в ацетоне и старения при 190°C (кривая 1) и приведенного критического напряжения сдвига монокристаллов того же сплава (кривая 2) от продолжительности старения

при старении сплавов и не может быть обнаружен по данным измерения твердости.

Особенность зависимости твердости от времени, которой обычно придается большое значение, заключаются в том, что в процессе старения твердость достигает максимума, а затем, при длительном отжиге, снижается, как это показано на рис. 91. Для определенных сплавов предлагали различные объяснения причин снижения твердости. Его связывали или с изменением типа выделений, или с изменением природы поверхности раздела между матрицей и выделением, либо исключительно, с огрублением структуры, т. е. с увеличением среднего расстояния между выделениями. При рассмотрении определенных систем, независимо от применимости всех или некоторых из перечисленных способов объяснения, необходимо подчеркнуть, что последнее объяснение является наиболее важным во всех случаях. Непосредственным примером, свидетельствующим о важности этого объяснения, служит работа Силкок и др. [109], посвященная исследованию выделения θ' -фазы в сплаве $\text{Al} + 0,86\% \text{Cu}$, состав-

ренном при 190°C . В этих сплавах, характеризуемых классическим типом кривой твердость — время, на протяжении всего процесса старения обнаруживаются выделения одной-единственной фазы.

В процессе старения пересыщенного твердого раствора во многих случаях образуется целый ряд различных выделений. Некоторые из них можно рассматривать исключительно как большие стабильные отклонения по составу внутри твердого раствора. В сплавах $\text{Al} - \text{Ag}$, например, в результате низкотемпературного старения возникают зоны, обогащенные атомами серебра. Образующееся в итоге равновесное выделение обычно представляет собой интерметаллическое соединение; кристаллическая структура и свойства этого выделения и матрицы металла совершенно различны, а граница раздела характеризуется большим углом разориентации. Законченной теории изменения механических свойств, сопровождающего изменение микроструктуры от зарождения зон до равновесных выделений, в настоящее время не существует. Различные теории образования выделений и дисперсионного твердения могут быть применены только в ограниченных областях кривой старения. В связи с этим обсуждение механических свойств дисперсионно твердеющих сплавов удобно разделить на две части. Влияние на механические свойства когерентных выделений будет рассмотрено в разделе 12, а влияние некогерентных выделений — в разделе 13. Однако прежде чем рассматривать влияние каждого из этих типов выделений на механические свойства, необходимо сделать некоторые замечания по поводу влияния, оказываемого на кривую «напряжение — деформация» процессом выделения, который фактически происходит непосредственно в процессе деформирования.

11. ОБРАЗОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Низкотемпературное старение сплавов на основе алюминия приводит к образованию зон Гинье — Престона (см. раздел 3.3). Кинетику этого процесса можно понять только в том случае, если принять, что в решетке присутствует достаточное количество закаленных вакансий, необходимых для интенсивной миграции атомов. В некоторых случаях лишь небольшая часть растворенных атомов входит в состав зон Гинье — Престона; при этом сплав может оставаться пересыщенным и содержать неравновесное количество вакансий (см. раздел 3.3). Известно, что скорость диффузии в значительной степени повышается, если диффузия происходит при одновременном деформировании материала (см. например, обзор, выполненный Леймонье [288]). Этот эффект увеличивается с ростом скорости деформирования. Скорость выделения в легких сплавах весьма чувствительна к наличию несовершенств кристаллической решетки (см. раздел 8) и, следовательно, введение дислокаций и точечных дефектов при деформировании может привести к изменению структуры выделений непосредственно в процессе испытания на растяжение, которое длится обычно несколько минут. Филипс, Свейн и Эборолл [289], а также Филипс [290] провели соответствующие эксперименты на поликристаллических сплавах с основой алюминия. Авторы показали, что упрочняющиеся при старении сплавы в закаленном или частично состаренном состоянии при испытании на растяжение могут обнаруживать непрерывный рост напряжения течения, если испытание приостанавливать и позволять старению развиваться при температуре испытания или при более высокой температуре. Испытания, изложенные в работах [289] и [290], проводили на мягкой¹ разрывной машине по методу ступенчатого нагружения. Упрочнение происходило на протяжении всего испытания при постоян-

¹ Машина с малой жесткостью. *Прим. ред.*

ной деформации, т. е. совершенно независимо от эффекта обычного деформационного упрочнения. У легких сплавов скорость роста напряжения течения при непрерывном растяжении зависит от скорости деформирования и температуры [291, 292]; при комнатной или несколько более высокой температуре часто наблюдается противоположный эффект скорости деформирования, когда с ее уменьшением скорость деформационного упрочнения возрастает. Иногда можно наблюдать зубчатые кривые напряжение — деформация (эффект Портевина — Ле-Шателье), что в соответствии с трактовкой, предложенной Коттреллом [293], является следствием образования вокруг дислокаций атмосфер растворенных атомов. Это возможно даже при низкой температуре испытания из-за усиленной диффузии, развивающейся в результате наличия порождаемых при деформировании точечных дефектов. Однако будучи хорошо заметны только в случае пересыщенных твердых растворов, такие эффекты в равной степени могут служить доказательством того, что в процессе деформирования на дислокациях, или в объеме совершенной матрицы происходит выделение мелкодисперсных вторичных фаз.

У монокристаллов сплава алюминий — медь, продеформированных при 77°K , подвергнутых отдыху и вновь продеформированных при 77°K , напряжение течения не увеличивается, если эти монокристаллы деформировали в состоянии твердого раствора или в состоянии старения с последующей обработкой на обратное растворение [294]. Однако после пластического деформирования для заметного роста напряжения течения достаточно кратковременной выдержки монокристаллов при комнатной температуре [295]. В работе Графа [296] показано, что в монокристалле сплава $\text{Al} - \text{Cu}$, закаленном от температуры гомогенизации и подвергнутом пластическому деформированию, образование зон Гинье — Престона при комнатной температуре происходит гораздо быстрее, чем при отсутствии деформации (см. например, раздел 7). Келли и Чоу [295] показали, что старение при комнатной температуре кристалла, подвергнутого предварительной обработке на обратное растворение и продеформированного при комнатной температуре или при 77°K , приводит к росту напряжения течения. Указанные авторы считают, что этот эффект является следствием образования зон Гинье — Престона, поскольку наблюдаемая сильная температурная зависимость напряжения течения характерна для кристаллов, содержащих зоны Гинье — Престона (см. раздел 12). Помимо указанных эффектов, после такой обработки наблюдается и прирост удельного электросопротивления, что также подтверждает наличие зон Гинье — Престона [297]. Таким образом, ясно, что в данном случае образование зон Гинье — Престона происходит в процессе деформирования при температурах, близких к комнатной.

Гритхем и Хоникомб [294] показали, что деформирование и отдых при комнатной температуре вызывают рост напряжения течения даже у сплавов $\text{Al} + 1,7\% \text{ Si}$, подвергнутых старению в течение двух суток при 130°C и в течение одних суток при 190°C для создания соответственно зон Гинье — Престона и выделений θ'' -фазы. Согласно предположению Гритхема и Хоникомба, в этих сплавах при деформировании происходит дальнейшее развитие процесса старения, поэтому такие сплавы нельзя считать устойчивыми при комнатной температуре. В этом случае скорость деформационного упрочнения должна зависеть от количества выделений, образующихся в процессе испытания

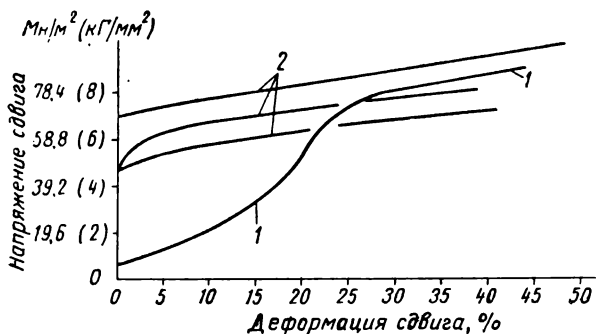


Рис. 92. Зависимость приведенного напряжения сдвига от деформации сдвига для монокристалла сплава $\text{Al} + 6\% \text{ Ag}$:

1 — гомогенизированного в течение 12 ч при 560°C и состаренного при комнатной температуре в течение одних суток; 2 — трех кристаллов, гомогенизированных по тому же режиму и закаленных в соляном растворе при температуре -15°C . Закаленные кристаллы были немедленно испытаны при этой же температуре. Обнаружен значительный разброс данных, полученных на закаленных образцах [298]

на растяжение, а не только от взаимодействия дислокаций с выделениями или с другими дислокациями, которое приводит к деформационному упрочнению в обычном смысле.

Наглядный пример влияния процесса выделения, происходящего при испытании на растяжение, на кривую напряжение — деформация представлен на рис. 92. Здесь приведены кривые для монокристаллов сплава $\text{Al} + 6\% \text{ Ag}$, состаренных и затем подвергнутых растяжению при комнатной температуре, а также для монокристаллов того же сплава, продеформированных немедленно после закалки от температуры гомогенизации. У трех закаленных кристаллов образование зон Гинье — Престона происходило в процессе испытания на растяжение, и хотя эти результаты не совсем надежны, видно, что у закаленных кристаллов скорость деформационного упрочнения при малых деформациях оказывается гораздо больше, чем у кристаллов, которые до испытания подвергали старению [298]. Возможно,

что образование выделений в процессе деформирования является причиной высокой скорости деформационного упрочнения, обнаруженной у ряда сплавов, представляющих собой пересыщенные твердые растворы. Примером таких сплавов являются системы $\text{Cu} - \text{Sn}$ и $\text{Cu} - \text{Cd}$.

Известно, что низкотемпературное деформирование сплавов различных систем, сопровождаемое старением, приводит к образованию мелкодисперсных выделений второй фазы и оказывает специфическое влияние на физические свойства сплавов. В случае старения без деформации этого не наблюдается. Указанный эффект обнаружен у магниевых сплавов [300], сплавов $\text{Cu} - \text{Be}$ [299] и некоторых сплавов на основе алюминия (см. раздел 7).

12. КРИВЫЕ НАПРЯЖЕНИЕ — ДЕФОРМАЦИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ С КОГЕРЕНТНЫМИ ВЫДЕЛЕНИЯМИ

12.1. Предел текучести

Поликристаллы алюминия и меди обычной технической чистоты обладают сопротивлением текучести (условный предел текучести $\sigma_{0,1}$, равным соответственно 27 и 33 Мн/м^2 (2,8 и 3,4 кг/мм^2). Поскольку при испытании на растяжение максимальное напряжение сдвига равно половине приложенного растягивающего напряжения, приведенные выше значения представляют собой напряжения сдвига в начале пластического течения (область текучести) и соответствуют $10^{-3} G$, где G — модуль сдвига. Сплавы этих металлов, упрочняющиеся при старении, обычно обладают пределами текучести, величина которых примерно на порядок превышает пределы текучести чистых металлов. Например, у сплавов технически чистой меди с 12% Ве и примерно 0,2% Ni величины пределов текучести соответствуют $10^{-2} G$. Сплавы $\text{Al} + 1,95\% \text{ Cu}$ после обычного технологического старения обладают пределом текучести порядка $3 \cdot 10^{-3} G$. С помощью добавок других легирующих элементов это значение может быть увеличено до $10^{-2} G$ [255].

Увеличение предела текучести, вызываемое упрочнением в процессе старения, еще ярче выражено у монокристаллов. Критическое приведенное напряжение сдвига кристаллов чистого алюминия при 4,2° К равно 1,47 Мн/м^2 (150 г/мм^2). В этом случае (см. рис. 90) присутствие зон Гинье — Престона или выделений θ'' -фазы в кристаллах сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{ Cu}$ увеличивает критическое приведенное напряжение сдвига примерно в 100 раз. Аналогичные значения критического напряжения сдвига получены и для монокристаллов других дисперсионно твердеющих сплавов алюминия и сплавов меди с кобальтом.

В настоящее время имеется лишь незначительное количество данных по температурной зависимости предела текучести поликристаллов, содержащих когерентные выделения. Температурную зависимость приведенного критического напряжения сдвига [294, 295, 301—305] изучали на монокристаллах сплавов

алюминия и сплавов $\text{Cu} + \text{Co}$. У сплавов $\text{Al} - \text{Cu}$, содержащих θ'' -фазу, сплавов $\text{Al} - \text{Ag}$ и $\text{Al} - \text{Zn}$, содержащих зоны Гинье — Престона, а также у меди, содержащей сферические выделения Co , эта зависимость очень слаба и лишь немного заметнее, чем температурная зависимость модуля упругости в интервале температур от 4,2 до 373° К. Эти данные частично приводятся на рис. 90 (для θ'' -фазы), а также на рис. 124, где критическое приведенное напряжение сдвига представлено в функции $T^{2/3}$. У сплавов $\text{Al} - \text{Cu}$, содержащих зоны Гинье — Престона, температурная зависимость хорошо заметна лишь при температурах ниже 150° К; критическое приведенное напряжение сдвига изменяется от 77 Мн/м^2 (8 кг/мм^2) при комнатной температуре до 134 Мн/м^2 (14 кг/мм^2) при 4,2° К. Таким образом, критическое приведенное напряжение сдвига сплава с выделениями размером не менее 2 нм (20 Å) весьма велико и мало меняется с изменением температуры. Наличие выделений, размеры которых малы в одном направлении (например, зоны Гинье — Престона в сплаве $\text{Al} - \text{Cu}$), приводит к значительной температурной зависимости прочности в области низких температур.

Для анализа ориентационной зависимости критического приведенного напряжения сдвига кристаллов состаренных алюминиевых сплавов пока нет достаточного количества экспериментальных данных. Однако можно, по-видимому, считать установленным, что кристаллы сплава $\text{Al} - \text{Cu}$, содержащие зоны Гинье — Престона и выделения θ'' -фазы, при ориентации, близкой к [111], обладают низким значением критического приведенного напряжения сдвига [295].

12.2. Скорость деформационного упрочнения

Форма кривой напряжение — деформация у поликристаллических образцов сплава и чистого металла одинакова, если сплав представляет собой твердый раствор. Добавление какого-либо элемента в твердый раствор вызывает увеличение предела текучести, однако не оказывает существенного влияния на скорость деформационного упрочнения, так что кривые напряжение — деформация чистого металла и твердого раствора приблизительно параллельны друг другу. На рис. 93 представлены данные из обзора Паркера и Хазлета [306] для $\text{Ni} - \text{Co}$ -сплавов с содержанием Co до 20%. Такой характер кривых деформации наблюдается только при достаточно низкой температуре, при которой скорость деформационного упрочнения чистого металла не понижается из-за развития процессов возврата, заторможенных в результате легирования. Следует обратить внимание также на то, чтобы образцы чистого металла и сплава меди имели одинаковый размер зерна. Влияние температуры деформации можно наблюдать на многих диаграммах растяжения,

приведенных Паркером и Хазлетом [306]. Например, при 25° С (рис. 94, а) добавление Си к Ni в области твердого раствора вызывает рост предела текучести, однако скорость деформационного упрочнения при этом не изменяется. При 700° С (рис. 94, б) скорость деформационного упрочнения сплава оказывает

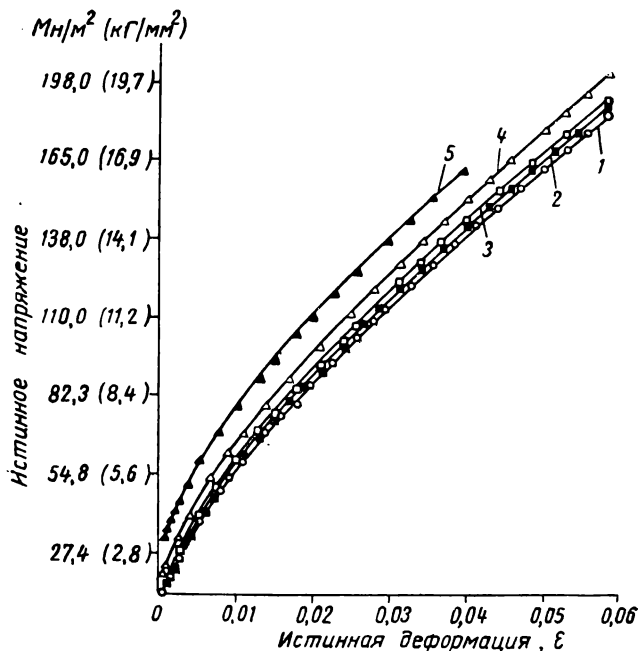


Рис. 93. Кривые напряжение — деформация для поликристаллического сплава Ni — Co, полученные при температуре испытания 25° С [306]:

1 — чистый Ni; 2 — 2,4% (ат.) Co; 3 — 4,6% (ат.) Co;
4 — 8,7% (ат.) Co; 5 — 20,0% (ат.) Co

ся выше, чем чистого металла, и кривые напряжение — деформация с увеличением степени деформации потепенно расходятся.

Скорость деформационного упрочнения пересыщенных твердых растворов, не подвергавшихся специально старению, обычно выше, чем у чистого металла. Малоаметный при низкой температуре, этот эффект при повышении температуры становится более значительным [307]. Как показано в разделе 11, при пластическом деформировании пересыщенного твердого раствора может произойти образование мелкодисперсных выделений непосредственно в процессе деформирования. Этого нельзя полностью избежать, даже в заранее состаренном сплаве. При деформировании пересыщенного твердого раствора на скорость деформационного упрочнения влияет как присутствие в решет-

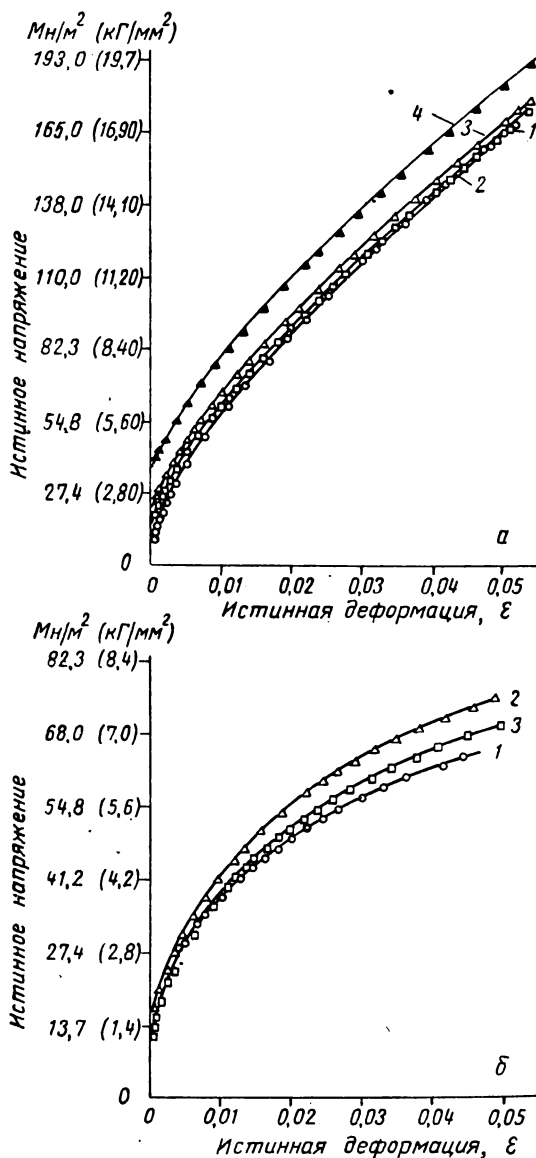


Рис. 94. Кривые напряжение — деформация поликристаллических образцов сплава Ni — Cu, полученные в условиях растяжения [306]:

а — при 25° С: 1 — чистый Ni; 2 — 2,5% (ат.) Cu; 3 — 5,0% (ат.) Cu; 4 — 10,0% (ат.) Cu;
 б — при 700° С: 1 — чистый Ni; 2 — 2,5% (ат.) Cu; 3 — 5,0% (ат.) Cu

ке матрицы растворенных элементов, так и образование выделений непосредственно в процессе деформирования. Оба эффекта наиболее заметны при повышенных температурах, однако разделить их в случае пересыщенного твердого раствора невозможно.

Старение пересыщенного твердого раствора, приводящее к образованию когерентных выделений, может вызвать заметное увеличение предела текучести (при низких температурах) скорость деформационного упрочнения при этом изменится очень мало.

В качестве примера на рис. 95 представлены кривые напряжение — деформация для сплавов $\text{Cu}—\text{Co}$ в закаленном состоянии и после старения различной продолжительности. Видно, что форма кривых как у закаленных, так и у состаренных образцов примерно одинакова; различие наблюдается только в величине предела текучести. Следовательно, старение до образования когерентных выделений практически не влияет на скорость деформационного упрочнения.

В работе Карекера и Хиббарда [308] представлены количественные данные по кривым зависимости напряжения — деформация чистой меди, образцы которой имели размер зерна больше, чем образцы сплава $\text{Cu}—\text{Co}$. Сравнение кривых, показанных на рис. 95, позволяет сделать вывод, что при низкой температуре поликристаллические образцы сплавов, содержащие когерентные выделения, упрочняются по существу так же, как и образцы чистых металлов, а взаимодействие дислокаций, приводящее к деформационному упрочнению, имеет, по-видимому, одни и те же масштабы. Совершенно аналогичные результаты приводятся в работе Матсуура и др. [310] для сплавов $\text{Al}—\text{Cu}$, содержащих зоны Гинье — Престона или выделения θ'' -фазы. Из данных, приведенных на рис. 95, также следует, что при изменении температуры деформирования состаренного сплава происходит лишь небольшое изменение предела текучести, в то время как в закаленном сплаве относительное изменение предела текучести значительно больше.

Кривые напряжение — деформация монокристаллов дисперсионно твердеющих сплавов построены в настоящее время главным образом, для двойных сплавов Al с Cu , Zn или Ag [283, 294, 301, 302, 305, 309]. Эти монокристаллы характеризуются очень высокими значениями критического приведенного напряжения сдвига, которое при $4,2^\circ\text{K}$ может достигать 147 Мн/м^2 (15 кг/мм^2). Однако скорости деформационного упрочнения этих материалов очень близки к скорости упрочнения чистого металла при температуре 77°K и ниже [311—313]. Доказательством являются данные, представленные в табл. 12.1 и на рис. 96, на котором для сравнения приведены кривые напряжение — деформация для монокристаллов чистого алюминия и сплава $\text{Al}—\text{Cu}$, состаренного до образования зон Гинье — Прес-

тона. Эти кривые соответствуют температуре $4,2^{\circ}\text{K}$ и имеют одинаковую форму. В табл. 12.1 сравниваются максимальная и минимальная скорость деформационного упрочнения в конце стадии легкого скольжения монокристаллов алюминиевого сплава и чистого алюминия. Приведенные в таблице значения скорости упрочнения можно рассматривать как увеличение критического приведенного напряжения сдвига на единичное приращение сдвиговой деформации. Такую методику сравнения

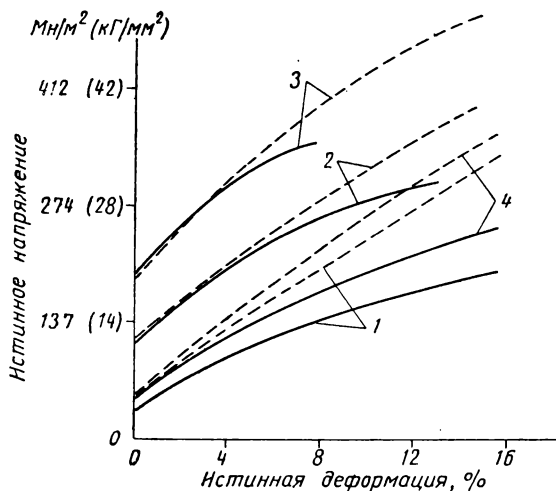


Рис. 95. Кривые напряжение — деформация поликристаллических образцов сплава $\text{Cu} + 2\% \text{Co}$ (средний размер зерна $0,25 \text{ мкм}$):

1 — после закалки; 2 — после старения при 600°C , 30 мин; 3 — после старения при 600°C , 28 ч; 4 — аналогичные кривые для чистой меди с размером зерна $0,1 \text{ мкм}$ (взяты из работы Каррекера и Хиббарда [308]). Пунктирные кривые получены при температуре растяжения -196°C , а сплошные — при 27°C (по неопубликованным данным Ливингстона)

применили потому, что обычный путь анализа кривых напряжение — деформация, при котором заранее считают, что они складываются из трех различных стадий [314], для алюминия является лишь грубым приближением [312, 313]; у этого металла сразу при достижении деформационной стадии II наклон кривых напряжение — деформация достигает максимума, а затем начинает постепенно снижаться. Кроме того, у сплавов с высоким значением критического приведенного напряжения сдвига область легкого скольжения (стадия I) на кривой напряжение — деформация может и не обнаружиться, если низка начальная скорость деформационного упрочнения (см. 12.3). Данные табл. 12.1 показывают, что кристаллы чистого алюминия, твердого раствора Cu в Al , а также сплавов Al , содержа-

Таблица 12.1

Скорости деформационного упрочнения в $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кг}/\text{мм}^2$) чистого алюминия и его сплавов с когерентными выделениями

Температура °К	Al		Твердый раствор		Al + 1,7% Cu			Al + 6% Ag	
	max	min	max	min	зоны Гинье — Прес-тона		$\theta'' + 15\% \theta'$	зоны Гинье — Прес-тона	
					max	min		max	min
4,2	14,20 (14,50)	80,3 (8,20)	137,0 (14,0)	78,4 (8,00)	190,0 (19,4)	88,1 (9,00)	137,0 (14,00)	—	—
77	128,3 (13,10)	37,2 (3,80)	111,6 (11,40)	58,8 (6,00)	190,0 (19,40)	—	156,8 (16,00)	98,0 (10,00)	45,1 (4,60)
300 (комнатная температура)	53,8 (5,50)	15,7 (1,60)	137,0 (14,00)	29,4 (3,00)	137,0 (14,00)	58,8 (6,00)	588,0 (60,00)	117,5 (12,00)	39,2 (4,00)
	—	—	120,5 (12,30)	57,8 (5,90)	178,2 (18,20)	86,3 (8,80)	127,3 (13,00)	—	—

Примечание. Данные для алюминия заимствованы из работы Хосфорда с сотрудниками [313], для сплавов алюминия — из работ [283, 301, 302, 105].

ших когерентные выделения, в случае деформирования при низкой температуре характеризуются при аналогичной ориентации сходными значениями скорости деформационного упрочнения. Это сходство при комнатной температуре не сохраняется, и наклеп состаренных сплавов происходит с большей скоростью. Опубликованные кривые напряжение — деформация свидетельствуют о том, что у кристаллов Al—Cu, содержащих когерентные выделения, ориентационная зависимость скоростей деформационного упрочнения при низких температурах качественно не отличается от такой зависимости для чистого металла.

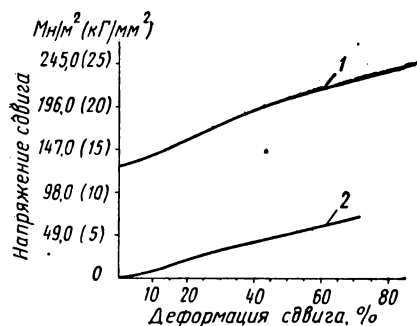


Рис. 96. Кривые зависимости приведенного напряжения сдвига от деформации сдвига, полученные при 4,2° К, для монокристалла сплава Al + 1,7% С (кривая 1), состаренного до образования зон Гинье — Престона [302], и для монокристалла чистого алюминия (кривая 2). Ориентация обоих кристаллов одинакова и соответствует центру кристаллографического треугольника [313]

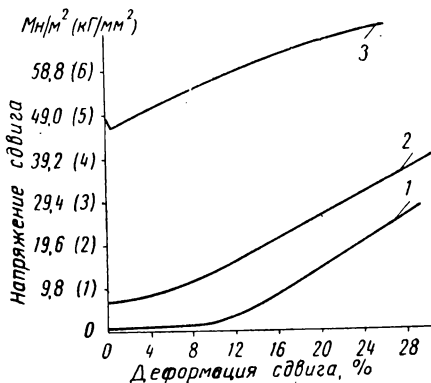


Рис. 97. Зависимость приведенного напряжения сдвига от деформации сдвига при комнатной температуре для кристалла чистой меди [314] (кривая 1) и сплава Cu — 2% Co, закаленного с температуры 1000° С (кривая 2) и состаренного при 600° С в течение 1,5 ч (кривая 3). Все кристаллы имели близкую ориентацию

Аналогичные данные получены на монокристаллах Cu—Co (рис. 97); скорость деформационного упрочнения сплава, содержащего когерентные мелкодисперсные выделения, мало отличается от скорости упрочнения чистого металла, если температура деформирования намного ниже температуры старения. Кривая 1 на рис. 97 соответствует монокристаллу чистой меди [314], кривая 2 — закаленному кристаллу сплава Cu + 2% Co после закалки с 1000° С, а кривая 3 — состаренному в течение 1,5 ч при 600° С кристаллу этого же сплава [162]. Ориентация всех кристаллов примерно одинаковая. У всех кристаллов скорость деформационного упрочнения после окончания стадии легкого скольжения совершенно одинакова. На кривой 3 имеется слабо выраженный зуб текучести, а стадия легкого скольжения отсутствует. Наличие резкого предела текучести свидетельствует о нестабильности материала на начальном участке кривой

напряжение — деформация. Трактовка этого явления дана ниже (см. 12.3). При сравнении кривых напряжение — деформация монокристаллов чистого металла и упрочненного старением сплава (матрица у обоих монокристаллов одинаковая, но в матрице сплава присутствуют когерентные выделения) нужно учитывать и другие побочные эффекты. Так, например, форма кривой может искажаться из-за перекоса образца в захватах. Величина искажения зависит от абсолютной величины напряжения течения [315, 316] и, если напряжение течения сильно увеличено в результате образования мелкодисперсных выделений, влияние захватов в случае чистого металла и в случае упрочненного сплава может по-разному отразиться на форме кривой напряжение — деформация. Учитывая сделанные замечания, можно, по-видимому, считать, что наличие когерентных мелкодисперсных выделений не приводит к изменению скорости деформационного упрочнения монокристаллов, если температура деформирования значительно ниже температуры старения.

Скорость деформационного упрочнения при комнатной температуре повышается под действием одних и тех же факторов как у монокристаллов, так и у поликристаллов алюминиевых сплавов, содержащих когерентные выделения. Во-первых, растворенные элементы приводят к затормаживанию процессов возврата. Зеегер [277] полагает, что вследствие этого деформационная стадия III в сплаве начинается при более высоких напряжениях, чем у чистого металла. Во-вторых, согласно Гритхему и Хоникомбу [294], образование мелкодисперсных выделений в процессе деформирования приводит к увеличению скорости деформационного упрочнения.

Температурную зависимость напряжения течения в процессе деформирования исследовали количественно на сплавах Al — Cu [295, 302] и Al — Ag [305]. Методика этого исследования такая же, как и для чистых металлов [317], а именно: при заданной температуре испытания кривая напряжение — деформация обрывается, затем температуру изменяют и продолжают испытание уже при новой температуре, повторяя указанную операцию несколько раз. В случае чистых металлов результаты испытания выражают обычно как отношение напряжения течения при различных температурах к величине напряжения течения, соответствующей некоторой, произвольно выбранной температуре. В случае дисперсионно твердеющих сплавов исходная величина предела текучести мало отличается от прироста напряжения течения, который возникает в результате деформирования. Следовательно, при исследовании таких сплавов более удобно рассматривать разницу между величинами напряжения течения, соответствующими двум данным температурам [318]. В этом случае зависимость напряжения течения от температуры деформирования определяется главным образом изменением критического приведенного напряжения сдвига, сопровождающим из-

менение температуры. Этот вывод подтверждается характером кривой, соответствующей кристаллам сплава Al—Cu, содержащего зоны Гинье—Престона (рис. 98). Характер приведенной кривой объясняется следующим. Во-первых, вызываемый деформационным упрочнением рост напряжения течения в процессе деформирования по сравнению с величиной критического приведенного напряжения сдвига невелик. Во-вторых, значи-

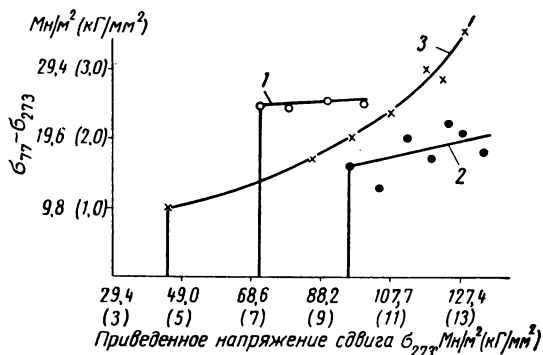


Рис. 98. Зависимость разности между величинами напряжений течения, полученными при 77° К и 273° К, от величины напряжения течения при 273° К [302]. Испытания проведены на монокристаллах сплава Al+1,7% Cu:

1 — с зонами Гинье-Престона; 2 — с выделениями θ'' -фазы; 3 — с θ' -фазой

тельная часть прироста напряжения течения, обусловленного процессом деформирования, лишь незначительно зависит от температуры [305]. Таким образом, в первом приближении можно считать, что температурная зависимость напряжения течения сплава складывается из температурной зависимости напряжения течения чистого алюминия и температурной зависимости критического приведенного напряжения сдвига для сплава. Опубликованные результаты исследования по сплавам Al—Cu и Al—Ag, содержащим зоны Гинье—Престона, позволяют считать, что это положение справедливо. Для сплавов, содержащих выделения θ'' -фазы, данный вывод подтверждается только в том случае, если содержание θ' -фазы, невелико. Если количество θ' -фазы увеличивается, температурная зависимость изменения напряжения течения в процессе деформирования приобретает иной характер. Совершенно изменяется и вид кривых напряжение—деформация. Столь резкая разница в характере деформирования, которая существует между кристаллами Al—Cu, содержащими зоны Гинье—Престона или выделениями θ'' -фазы, и кристаллами, содержащими выделения θ' -фазы, вы-

нуждает авторов особо рассмотреть кристаллы с выделениями θ' -фазы (см. раздел 13).

Информацию, получаемую при испытаниях на растяжение при варьировании температуры, можно расширить, если провести эти испытания также в условиях изменения скорости деформирования. Методика такого испытания заключается в следующем: растяжение начинают при фиксированной температуре и скорости деформации $\dot{\epsilon}$, а затем, поддерживая неизменной температуру, резко изменяют скорость деформирования. При этом измеряется изменение напряжения течения $\Delta\tau$, соответствующее изменению скорости деформации, и по результатам измерений определяется параметр $\Delta\tau/\Delta\ln\dot{\epsilon}$. Такие опыты были проведены на монокристаллах сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{ Cu}$ [302, 319], каждый из которых содержал лишь один из следующих четырех типов выделений: зоны Гинье—Престона, выделения θ'' -фазы, выделения θ' -фазы и выделения θ -фазы. Как и при испытании чистых металлов, наблюдался значительный разброс экспериментальных данных, однако в процессе деформирования кристаллов, содержащих зоны Гинье—Престона либо выделения θ'' -фазы, параметр $\Delta\tau/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ при данной температуре испытания оставался приблизительно постоянным. В случае испытания кристаллов, содержащих θ' - или θ -фазу, разброс данных оказался значительно больше и при удлинениях, превышающих 10%, последовательного изменения величины $\Delta\tau/\Delta\lg\dot{\epsilon}$ с ростом удлинения не обнаружено. При испытании кристаллов, содержащих выделения θ' -фазы, в области малых деформаций (менее 10%) увеличение удлинения сопровождалось значительным ростом величины $\Delta\tau/\Delta\ln\dot{\epsilon}$, что согласуется с заметным увеличением зависимости напряжения течения от температуры в процессе деформирования (см. рис. 98). Бирн, Файн и Келли [302] установили, что для всех исследованных состояний сплава, так же как и для чистого алюминия [320], величина $\Delta\tau/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ была наибольшей при 77° К. Однако у сплава параметр $\Delta\tau/\Delta\ln\dot{\epsilon}$, по крайней мере, на порядок величины больше, чем у чистого металла.

Сравнив изменения напряжения течения при изменении температуры и при изменении скорости деформации Бирн и др. [302] пришли к выводу, что, поскольку температурная зависимость напряжения течения кристаллов, содержащих зоны Гинье—Престона и выделения θ'' -фазы, практически полностью определяется температурной зависимостью приведенного критического напряжения сдвига, результаты экспериментов при различных скоростях деформации также отражают главным образом изменение приведенного критического напряжения сдвига в функции скорости деформирования. Как будет показано в разделе 13, это не относится к кристаллам, содержащим выделения θ' - и θ -фазы, вследствие большого изменения напря-

жения течения, вызываемого непосредственно деформированием.

Приведенный анализ кривых напряжение — деформация, полученных на поликристаллах или монокристаллах образцов различных сплавов, содержащих когерентные выделения второй фазы, позволяет заключить, что даже значительный рост исходной величины предела текучести почти не влияет на скорость деформационного упрочнения. Основная роль когерентных мелкодисперсных выделений заключается, по-видимому, в том, что присутствие их вызывает появление напряжения трения. Действие этого напряжения на дислокации повышает общий уровень кривых напряжение — деформация, однако заметного изменения масштабов взаимодействия между дислокациями, вызывающего деформационное упрочнение металла, при этом не происходит.

12.3. Эффекты, приводящие к появлению зуба текучести

На кривых напряжение — удлинение, получаемых на монокристаллах состаренных алюминиевых сплавов, в начале пластического деформирования часто наблюдается небольшой зуб текучести. В некоторых случаях вызываемое с ростом нагрузки изменение длины кристалла начинается непосредственно с образования площадки текучести. Иногда это явление возникает в самом начале деформирования. Во многих случаях площадка текучести проявляется при возобновлении деформирования, если испытание было прервано для наблюдения за эффектами старения, сопровождающими пластическое течение, или для изменения температуры деформирования. Наблюдаемый зуб текучести обычно не бывает слишком резким и при увеличении удлинения нагрузка снижается плавно. В работе Гритхема и Хоникомба [294] это иллюстрируется на большом количестве наглядных примеров, причем кривые нагрузка — удлинение перестроены в координатах «приведенное напряжение сдвига — деформация сдвига». Аналогичный тип кривых часто наблюдается у монокристаллов г.ц.к. металлов, прочность которых в значительной степени повышена в результате легирования твердого раствора (см. например, работу Майснера [321]). Однако рассматриваемое явление наблюдается только при высокой концентрации легирующего элемента в твердом растворе. Часто эти эффекты объясняют так же, как и явление предела текучести в стали, а именно блокированием дислокаций атомами растворенных элементов. В данном случае, однако, значения предела текучести очень высоки. Поэтому при растяжении монокристаллов всегда должно происходить резкое снижение нагрузки в начале пластического деформирования, если скорость деформационного упрочнения не слишком высока. Это обстоятельство особо отмечено в работе Джоуля [322]. Кривые напря-

жение — деформация монокристаллов строят обычно в координатах приведенное напряжение сдвига τ — деформация сдвига a , причем величины τ и a , рассчитывают по первичной кривой нагрузка — удлинение. Если F — нагрузка на образец, а l — его расчетная длина, то после растяжения образца получим

$$\frac{dF}{dl} = \frac{A_0}{\cos \varphi_0 l_0} \left\{ \frac{1}{\cos^2 \lambda \cos \varphi_0} \cdot \frac{d\tau}{da} - \frac{\tau \operatorname{tg}^3 \lambda}{\sin \lambda_0} \right\}, \quad (12.1)$$

где l_0 и A_0 — соответственно исходная длина и исходная площадь поперечного сечения образца; φ^* — угол между направлением растяжения и нормалью к плоскости скольжения; λ — угол между направлениями растяжения и скольжения; «0» — индекс, обозначающий исходные значения параметров. Из представленного в такой форме выражения, характеризующего прирост нагрузки с увеличением длины образца, видно, что величина dF/dl будет отрицательной, если скорость деформационного упрочнения не слишком велика. Условие неустойчивости характеризуется выражением

$$\frac{d\tau}{da} \leqslant -\operatorname{tg}^2 \lambda \cos \lambda \cos \varphi. \quad (12.2)$$

Типичные значения тригонометрических функций в случае г.ц.к. кристаллов равны примерно $\frac{1}{2}$, так что приближенно условие неустойчивости выражается как

$$\frac{d\tau}{da} \leqslant \frac{\tau}{2}. \quad (12.3)$$

Наименьшие скорости деформационного упрочнения, наблюдавшиеся у г.ц.к. металлов, соответствуют области легкого скольжения, в которой значения $d\tau/da$ обычно составляют величину не ниже $9,8 \text{ Мн/м}^2$ (1 кг/мм^2) [323]. Так как приведенное критическое напряжение сдвига у чистого металла значительно ниже $9,8 \text{ Мн/м}^2$ (1 кг/мм^2), испытание на растяжение является совершенно устойчивым. Однако во многих случаях монокристаллы сплавов, в особенности сплавов дисперсионно твердеющих, характеризуются величинами приведенного критического напряжения сдвига на порядок большими, чем у чистых металлов, в то время как скорости деформационного упрочнения сплавов и чистых металлов совершенно одинаковы. Поэтому возможно, что режим деформирования таких сплавов будет неустойчивым и в начале испытания произойдет значительное снижение нагрузки. Деформация будет неравномерной до тех пор, пока скорость деформационного упрочнения не возрастет на-

* В английском тексте, поясняющем обозначения в уравнении (12.1), допущена опечатка — вместо знака φ употреблен знак θ . *Прим. перев.*

столько, чтобы обеспечить устойчивость режима деформирования. Появление зуба текучести, часто встречающееся при деформировании монокристаллов дисперсионно твердеющих сплавов, соответствует выполнению условия неустойчивости, задаваемого уравнением (12.2). Существуют, однако, и другие эффекты, приводящие к возникновению небольшого зуба текучести вследствие остановки и возобновления испытаний на растяжение г.ц.к. кристаллов [324]. Все это свидетельствует о том, что испытание монокристаллов на растяжение не обеспечивает достаточных доказательств блокирования дислокаций сегрегатами растворенных атомов на начальной стадии деформирования дисперсионно твердеющих сплавов.

13. КРИВЫЕ НАПРЯЖЕНИЕ — ДЕФОРМАЦИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ С НЕКОГЕРЕНТНЫМИ ВЫДЕЛЕНИЯМИ

13.1. Поликристаллы

У поликристаллов, содержащих мелкодисперсные выделения интерметаллических соединений, керамические частицы или небольшие некогерентные включения другого металла, деформационное упрочнение на начальной стадии деформирования происходит с гораздо большей скоростью, чем в матрице, в которой мелкодисперсные выделения отсутствуют. Однако при деформации в несколько процентов происходит снижение скорости деформационного упрочнения материала, содержащего мелкодисперсные выделения, и кривые напряжение — деформация такого материала и матрицы становятся приблизительно параллельными. Это подтверждается результатами подробного исследования, проведенного Хартом [325] на сплавах алюминия, содержащих включения фазы CuAl_2 (на рис. 99 представлен график указанной зависимости, взятый из статьи Харта), и на меди, содержащей включения хрома [334]. В случае поликристаллических материалов влияние степени дисперсности включений на скорость деформационного упрочнения наиболее заметно при малых деформациях и, следовательно, качественно подобно влиянию уменьшения размера зерен.

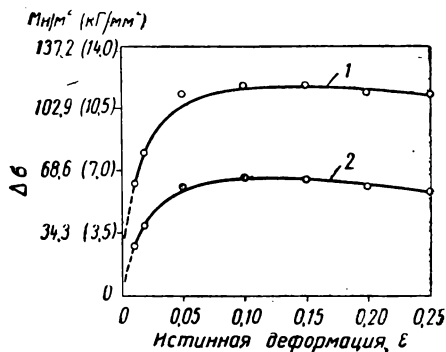


Рис. 99. Зависимость прироста напряжения течения, вызываемого дисперсионным твердением твердого раствора, от пластической деформации образцов сплавов $\text{Al}-\text{Cu}$, содержащих выделения CuAl_2 ; различной степени дисперсности [325]:

1 — сплав с 2,2% (ат.) Cu [5% (вес.)], содержащий мелкодисперсные выделения CuAl_2 ; 2 — сплав с 1,7% (ат.) Cu [4% (вес.)], содержащий крупные выделения

Сафдар Али и Филипс [326] анализировали кривые напряжение—деформация поликристаллов меди, содержащей различные оксидные включения. В области малых деформаций скорость деформационного упрочнения наиболее высокая и примерно вдвое превышает скорость деформационного упрочнения чистой меди. С увеличением степени деформации скорость деформационного упрочнения понижается и при деформациях порядка 15% становится примерно равной скорости деформационного упрочнения меди. У меди, содержащей включения BeO , снижения скорости деформационного упрочнения обнаружено не было, поскольку уже при малых деформациях произошло разрушение.

Грегори и Смит [327] деформировали внутренне окисленные сплавы серебра с включениями SiO_2 или Al_2O_3 . В каждом случае испытывали образцы, характеризующиеся двумя различными объемными долями оксидных включений. Испытание на растяжение проводили при температурах от 18 до 590°С. Во всех случаях начальная скорость деформационного упрочнения была значительно выше, чем у чистого серебра, и составляла примерно 0,05 E , где E —модуль упругости. При 10%-ной деформации кривые выравнивались и становились параллельными кривой деформационного упрочнения чистого серебра.

Тот же характер упрочнения обнаружен в поликристаллах циркония с частицами интерметаллидного соединения ZrCr_2 [328]. В этом случае устойчивое различие в напряжениях течения сплава, содержащего мелкодисперсные включения интерметаллидного соединения, и чистого металла достигается при значительно меньших деформациях (примерно 2%), чем у материалов, матрица которых имеет г.ц.к. решетку. Цирконий имеет гексагональную решетку, поэтому вероятно, что качественно характер кривой деформационного упрочнения сплава, содержащего мелкодисперсные включения твердой фазы, не зависит от кристаллического строения матрицы. Подтверждает это положение аналогичное поведение сталей с мелкодисперсными включениями различных карбидов [329—331]. У таких материалов при отсутствии площадки текучести и даже после растяжения до удлинений, соответствующих окончанию площадки текучести, скорость деформационного упрочнения очень высока, обычно выше 6850 Мн/м^2 (700 кг/мм^2)*, и составляет от 3 до 10% от величины модуля упругости матрицы. После достижения деформации около 5%, скорость деформационного упрочнения заметно уменьшается. Анализ кривых напряжение—деформация двухфазных сплавов показывает, что прирост деформационного упрочнения за счет мелкодисперсных включений второй фазы увеличивается по мере увеличения объемной доли мелкодисперсных включений (см. раздел 17).

* Указанная величина отнесена к соответствующему значению деформации.
Прим. ред.

Сафдар Али и Филипс [326] исследовали зависимость условного предела текучести $\sigma_{0,5}$ поликристаллов меди, содержащей различные оксидные включения, от температуры. Предел текучести меди с включениями BeO весьма неопределенный из-за высокой хрупкости этого материала, вызванной избыточным количеством окислов по границам зерен. Полученные указанными авторами результаты показали значительный разброс, однако при этом не нарушается основное правило, в соответствии с которым форма кривых «предел текучести — температура» у сплавов и чистой меди примерно одинакова в интервале температур 100—500°С. При температуре выше 500°К предел текучести быстро снижается как у сплавов, содержащих оксидные включения, так и у чистой меди, однако абсолютная величина его в сплавах несколько выше.

Температурную зависимость кривых напряжение — деформация различных поликристаллов, содержащих мелкодисперсные включения второй фазы, исследовали Шоу с сотрудниками [333] и Кеелер [328]. Результаты, полученные Шоу с сотрудниками на сплавах алюминия с включениями CuAl_2 , позволяют установить, что при низких температурах начальная скорость деформационного упрочнения несколько выше. Влияние, которое оказывает на вид кривых напряжение — деформация снижение температуры испытания ниже комнатной, заключается в том, что при этом значительно увеличивается разница в напряжениях течения сплава, содержащего мелкодисперсные включения, и сплава, свободного от них. Из приведенных в работе [333] кривых видно, что при комнатной температуре наибольшее различие в напряжениях течения достигается примерно при 15%-ной деформации и составляет около 85 Мн/м^2 ($8,7 \text{ кг/мм}^2$), в то время как при 77°К эта разница возрастает до 118 Мн/м^2 (12 кг/мм^2). На экспериментальных кривых, представленных Шоу с сотрудниками, обнаружена аномалия только в том, что максимальное различие в напряжениях течения оказывается при комнатной температуре несколько выше, чем при 194 и 135°К. По мере снижения температуры происходит небольшое увеличение значения деформации, при котором кривые напряжение — деформация для сплавов, содержащих мелкодисперсные включения, и сплавов, свободных от них, становятся параллельными.

Кеелер [328] также обнаружил, что прирост напряжения течения, обусловленный присутствием в цирконии мелкодисперсных включений ZrCr_2 , по мере снижения температуры становится значительно выше. Он отмечает, что увеличение напряжения течения вследствие присутствия мелкодисперсных включений второй фазы пропорционально величине напряжения течения нелегированного материала. Величину отношения прироста прочности к напряжению течения нелегированного материала Кеелер назвал «нормализованной прочностью» и нашел, что

она не зависит от температуры. Однако этот вывод справедлив только для температур ниже температуры начала рекристаллизации нелегированного материала. Качественно тот же самый вывод можно, по-видимому, сделать и на основании результатов, полученных Шоу с сотрудниками [333]. А это означает, что за деформационное упрочнение нелегированного материала и сплава, содержащего мелкодисперсные включения второй фазы,

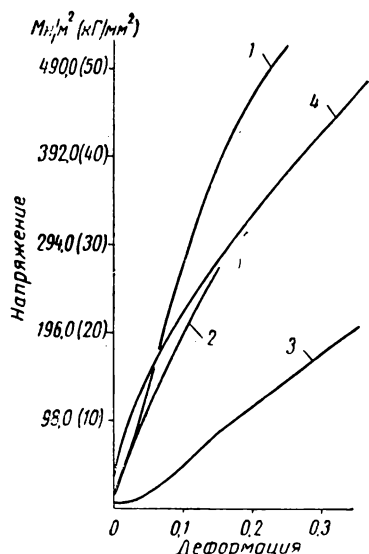


Рис. 100. Зависимость истинного напряжения от истинной деформации для трех кристаллов чистого алюминия различной ориентации, деформированных растяжением [313]:

1 — ось растяжения соответствует ориентации [111]; 2 — [100]; 3 — [123]; 4 — кривая деформации монокристалла сплава Al + 1,7% Cu, состаренного до появления выделений 6-фазы (CuAl_2) [313]

ответственен один и тот же основной процесс; во всяком случае этот общий процесс определяет температурную зависимость деформационного упрочнения и у легированного, и у нелегированного материала. Поэтому различие в деформационном упрочнении свободной матрицы материала и матрицы, содержащей мелкодисперсные включения вторичных фаз, является скорее следствием различия в интенсивности процесса, чем в его сущности.

13.2. Монокристаллы

В настоящее время выполнены многочисленные измерения характеристик растяжения монокристаллов алюминия, содержащего мелкодисперсные частицы CuAl_2 , возникшие в процессе дисперсионного твердения [294, 301, 302, 335], а также монокристаллов меди, содержащей мелкодисперсные включения окислов кремния, алюминия и бериллия [336], созданные в результате внутреннего окисления. У таких монокристаллов деформирование

проходит путем скольжения не в одной, а во многих взаимно пересекающихся системах плоскостей. Это приводит к тому, что кривые напряжение — деформация не зависят от ориентации образцов, а начальная скорость деформационного упрочнения оказывается чрезвычайно высокой, достигая величины $E/10$, где E — модуль упругости, что превышает начальную скорость деформационного упрочнения кристаллов, не содержащих мелкодисперсных твердых частиц. На рис. 100 представлены деформационные кривые в координатах истинное напряжение — истинная деформация, полученные в результате испытания при темпе-

ратуре 4,2° К монокристалла сплава Al + 1,7% Cu, состаренного до образования мелкодисперсных выделений θ -фазы (CuAl_2) и кристаллов чистого Al различной ориентации. Ориентация кристалла соответствовала центру кристаллографического треугольника и почти не отличалась от кристаллографической ориентации кристалла чистого алюминия, характеризуемой индексами [123] (кривая 3). Кристалл, содержащий интерметаллическое соединение, наклепывался намного быстрее, чем кристалл чистого алюминия с ориентацией [123], а начальная скорость его деформационного упрочнения оказалась почти такой же, как и у кристаллов чистого алюминия, ориентированных вдоль оси растяжения в направлениях [111] и [100]. Эти кристаллы алюми-

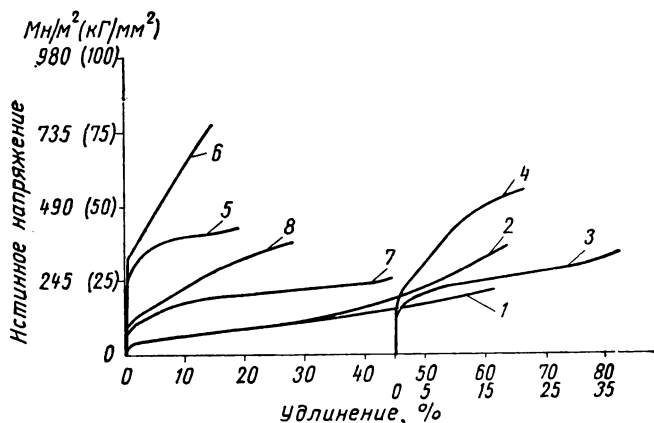


Рис. 101. Зависимость истинного напряжения течения от удлинения [336] для:

1, 2 — кристаллов чистой меди; 3, 4 — кристаллов меди, содержащих мелкодисперсные включения Al_2O_3 ; 5, 6 — содержащих BeO ; 7, 8 — содержащих SiO_2 . Кривые 1, 3, 5 и 7 были получены при комнатной температуре, а кривые 2, 4, 6 и 8 — при 77° К

ния, так же как и кристалл состаренного сплава, с самого начала деформировались по многим системам плоскостей скольжения. Аналогичные данные, полученные на монокристаллах меди, содержащей мелкодисперсные оксидные включения, представлены на рис. 101. Видно, что в начале деформирования кристаллы меди, содержащей мелкодисперсные оксидные включения, наклепываются гораздо быстрее, чем монокристаллы чистой меди, однако, когда деформация достигает нескольких процентов, скорость деформационного упрочнения кристаллов с оксидными включениями понижается.

На рис. 102 представлены характерные кривые напряжение — деформация, полученные при различных температурах, для монокристаллов системы Al — Cu, содержащих мелкодисперсные выделения θ -фазы. Наибольшая скорость деформаци-

онного упрочнения соответствует малым деформациям. При температуре 273° К после достижения деформации в 5% происходит заметное падение скорости деформационного упрочнения. То же наблюдается и при температурах 77 и 4,2° К, хотя на кривой, соответствующей 77° К, это снижение заметно меньше, чем на кривой, соответствующей температуре 4,2° К, где оно совсем незначительно. При больших деформациях разница в напряжениях течения между кристаллом сплава, содержащим θ -фазу, и монокристаллом алюминия становится больше с понижением температуры. Из данных, представленных на рис. 101,

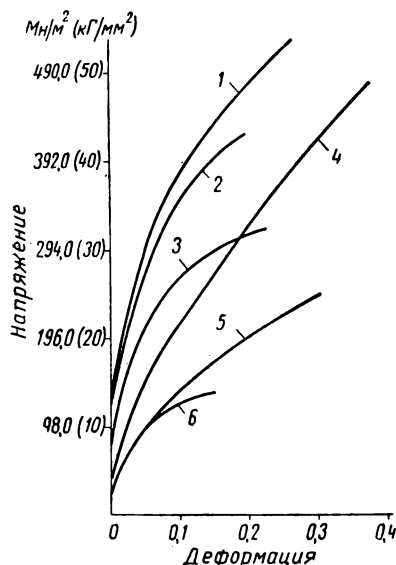


Рис. 102. Зависимость истинного напряжения течения от истинной деформации кристаллов сплава Al—Cu [302]:

1 — 3 — состаренных до образования выделений θ' -фазы; 4 — 6 — до образования выделений θ -фазы. Испытания проводили при температурах: 4,2° К (кривые 1, 4), 77° К (кривые 2, 5) и 273° К (кривые 3, 6)

видно, что температурная зависимость напряжения течения у монокристаллов меди с различными типами оксидных включений имеет один и тот же характер.

В случае Al—Cu-сплавов, содержащих мелкодисперсные выделения θ' -фазы, которая лишь частично когерентна матрице, кривые напряжения — деформация по форме аналогичны соответствующим кривым для сплавов с некогерентными выделениями θ -фазы (см. рис. 102). При этом сплавы, содержащие θ' -фазу, так же как и сплавы с θ -фазой, обнаруживают весьма значительную температурную зависимость напряжения течения и деформируются скорее как поликристаллы, а не как монокристалл, претерпевающий скольжение по одной системе плоскостей. Поэтому целесообразно рассматривать механические свойства сплавов, содержащих θ' -фазу, в настоящем разделе, а не в разделе, посвященном анализу сплавов с когерентными мелкодисперсными вы-

делениями. Мацуура и Кода [337] установили, что у поликристаллов, содержащих θ' -фазу, начальная скорость деформационного упрочнения не зависит от температуры и размера зерна и характеризуется величиной порядка $4900 \text{ } Mn/m^2$ ($500 \text{ } кг/мм^2$), т. е. примерно $E/10$. Как показано на монокристаллах (см. рис. 102), напряжение, при котором скорость деформационного упрочнения начинает уменьшаться, оказывается выше при пониженных температурах. Точно такой же характер носят кривые напряжение — деформация в сплавах Al—Ag с мелкодисперс-

ными выделениями γ' -фазы, которая также лишь частично когерентна матрице [338].

Значительное влияние температуры на деформационное упрочнение в сплавах, содержащих некогерентные частицы, приводит к нарушению известного правила Коттрелла — Стокса [317]. Это показано на кристаллах, содержащих θ' -фазу (см. рис. 98). Аналогично ведут себя и кристаллы с некогерентной θ -фазой. Зависимость начального предела текучести от температуры незначительна, однако в процессе деформирования возникает составляющая напряжения течения, которая в значительной степени зависит от температуры. Эшби [336] установил, что монокристаллы меди с некогерентными мелкодисперсными выделениями ведут себя аналогично. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что деформационное упрочнение у этих материалов происходит весьма интенсивно и показывают, что скольжение развивается по многим пересекающимся системам плоскостей.

13.3. Выводы

Как у поликристаллов, так и у монокристаллов некогерентные частицы твердой второй фазы вызывают увеличение напряжения течения, так что эта величина превышает напряжение течения чистого металла. Прирост напряжения течения в значительной степени зависит от температуры. Существует убедительное доказательство, что при данной объемной доле мелкодисперсных частиц в материале наклон кривых *напряжение — деформация* в области малых деформаций зависит от степени дисперсности, т. е. от размера твердых частиц.

На рис. 99 показано, что увеличение степени дисперсности частиц сопровождается ростом скорости упрочнения при все более низких деформациях. Дью-Хьюгс и Робертсон [335] подтвердили это на монокристаллах данной системы сплавов. Аналогичная картина показана и на рис. 101, иллюстрирующем результаты Эшби [336]; здесь содержание мелкодисперсных частиц окиси кремния и окиси бериллия характеризуется одной и той же объемной долей, однако частицы окиси бериллия имеют меньшие размеры (см. табл. 16.1). Изменение размера частиц обычно сопровождается изменением их формы. К сожалению, влияние формы мелкодисперсных частиц второй фазы исследовано недостаточно. В литературе по данному вопросу можно встретить утверждения о том, что изменение формы мелкодисперсных частиц вызывает значительное изменение скорости деформационного упрочнения, особенно на начальных стадиях пластического деформирования. Например, у сталей обнаруживается более высокая начальная скорость деформационного упрочнения, если они имеют перлитную, а не сфероидизированную структуру [339].

13.4. Изменение вида кривой напряжение — деформация в процессе старения

Приведенные выше кривые напряжение — деформация показывают (см. раздел 12), что скорость деформационного упрочнения, как у поликристаллов и монокристаллов, содержащих когерентные мелкодисперсные выделения, так и у чистых металлов или у матрицы твердых растворов одинаковая. Однако, если сплавы содержат мелкодисперсные некогерентные или частично когерентные частицы, кривые напряжение — деформация, соответствующие этим сплавам, и аналогичные кривые, соответствующие чистому металлу или твердому раствору, как правило, со-

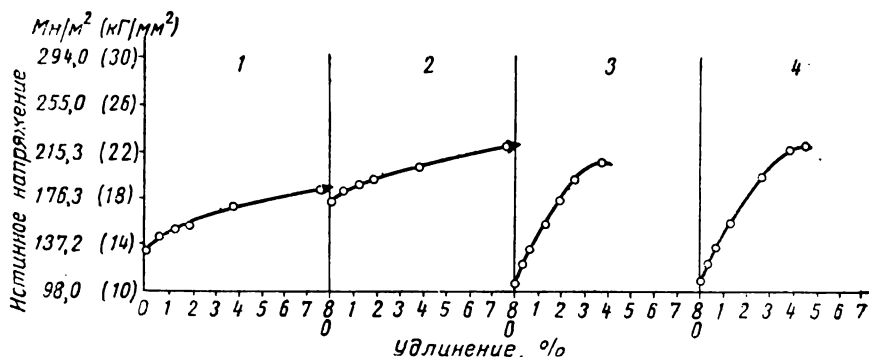


Рис. 103. Зависимость истинного напряжения течения от удлинения кристаллов сплава Al + (1,6% Cu), закаленного от температуры 545°С и состаренного при 190°С.

Продолжительность старения:

1 — 2 ч; 2 — 30 ч; 3 — 100 ч; 4 — 300 ч. Кривые 1 и 2 приведены частично. Конечная точка кривой 1 соответствует истинному напряжению 256 Мн/м² (25,94 кг/мм²) и удлинению 35,56%. На кривой 2 эти значения соответственно равны 277 Мн/м² (28,23 кг/мм²) и 31,75%

вершено непохожи. У большинства дисперсионно твердеющих сплавов частицы первоначальных мелкодисперсных выделений, появляющиеся при низкотемпературном кратковременном старении, когерентны матрице и обладают весьма незначительными размерами. Продолжение старения приводит к образованию частично когерентных частиц значительно большего размера и в конечном счете к образованию некогерентных частиц интерметаллического соединения. Для этих условий по мере развития процесса старения может существовать переходный вид диаграммы напряжение — деформация. Впервые это было замечено Дью-Хьюгсом и Робертсоном [335] на системе Al — Cu. При заданной температуре переходное состояние этих сплавов возникало примерно за то же время, которое требуется для получения максимальной исходной величины пределов текучести. Этот важный эффект был обнаружен также у сплавов Al — Ag [338] и

Си — Ве. Подробные данные о переходном (с точки зрения деформационной кривой) состоянии системы Al — Си при данной температуре старения приведены на рис. 103—105. На рис. 103

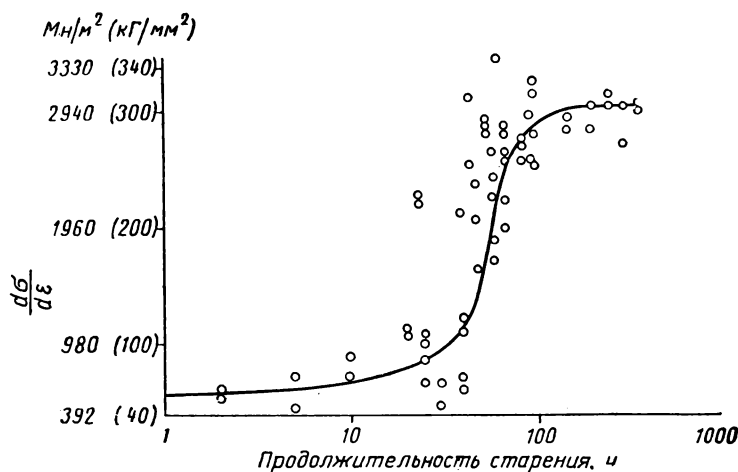


Рис. 104. Зависимость скорости деформационного упрочнения при удлинении 2% от продолжительности старения кристаллов сплава Al — Си. Режимы термической обработки указаны в подписи к рис. 103.

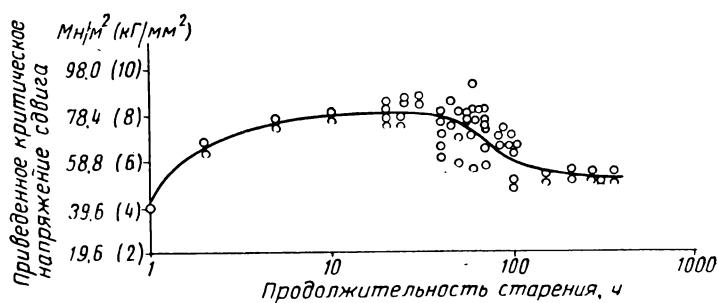


Рис. 105. Зависимость приведенного критического напряжения сдвига кристаллов сплава Al — Си от продолжительности старения. Режимы термической обработки указаны в подписи к рис. 103

представлены кривые напряжение — деформация для кристаллов сплава Al + 1,6% Си, состаренных при 190°С.

При длительности старения не более 30 ч возникали, главным образом, когерентные выделения θ'' -фазы, при этом наблюдалась низкая скорость деформационного упрочнения. При старении в течение 100—300 ч возникали преимущественно выделе-

ния θ -фазы, лишь частично когерентные матрице. Появлению θ' -фазы соответствовала высокая скорость деформационного упрочнения. На рис. 104, 105 показана зависимость приведенного напряжения сдвига и скорости деформационного упрочнения ($d\tau/d\varepsilon$), соответствующего деформации 2%, от продолжительности старения. Видно, что скорость деформационного упрочнения заметно увеличивается, когда достигается наибольшее значение предела текучести. Возможные причины такого совпадения рассмотрены в разделе 18. Приведенный характер временной зависимости прочностных характеристик, по-видимому, присущ всем дисперсионно твердеющим сплавам, у которых конечным выделением является интерметаллическое соединение.

14. МЕТАЛЛОГРАФИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВОВ

Величина предела текучести дисперсионно твердеющих сплавов должна определяться взаимодействием дислокаций с мелкодисперсными частицами выделений вторичных фаз и с другими дефектами кристаллического строения, возникающими при старении. Взаимодействие дислокаций, передвигающихся в матрице, с мелкодисперсными частицами исследовали косвенно, наблюдая за характером развития полос скольжения. Непосредственно это взаимодействие наблюдали с помощью электронного микроскопа на просвет на фольгах, приготовленных из деформированных образцов. Природа взаимодействия дислокаций с данным видом выделений для малых и больших деформаций может оказаться различной, если при какой-то деформации наблюдается срез самих частиц. Присутствие других дислокаций, порождаемых в процессе деформирования, также может повлиять на характер рассматриваемого взаимодействия при больших деформациях.

Изменяя температуру термически анизотропного поликристалла, можно вызвать пластическое течение внутри зерен. Поэтому в закаленных на твердый раствор, упрочняющихся при старении сплавах некоторое пластическое течение может существовать даже до начала активного деформирования. Боас и Хоникомб [340], а также Боуден [341] показали, что циклическое изменение температуры термически анизотропных металлов вызывает деформацию внутри зерен и что такое деформирование происходит и в двухфазных сплавах. Примером является подшипниковый сплав на основе олова, содержащий интерметаллическое соединение SnSb . Джонс и Митчел [342] также обнаружили, что при изменении температуры двойного сплава могут возникнуть напряжения, вызывающие пластическое течение; при этом, как установили авторы, порождаются и новые дислокации. Эроусмит [206] и другие исследователи [172, 176] наблюдали возникновение дислокационных петель вокруг крупных карбидных частиц при медленном охлаждении сплавов $\text{Fe} - \text{C}$.

Если рассматриваемое пластическое течение значительно увеличивается, то его необходимо учитывать при последующих испытаниях на растяжение, когда требуется определение исходной величины предела текучести.

14.1. Линии скольжения

Характер линий скольжения у пересыщенных и ненасыщенных твердых растворов одной и той же системы примерно одинаковый [343, 344]. Линии скольжения сплавов Al — Cu [124, 301, 309, 335], Al — Ag [305] и Al — Zn [338], содержащих зоны Гинье — Престона, чрезвычайно сходны с линиями скольжения пересыщенных твердых растворов. Наблюдаемые с помощью светового микроскопа линии скольжения видны совершенно отчетливо, и в указанных сплавах скольжение развивается в системе $\{111\} <110>$. Исследование реплик с помощью электронного микроскопа показало, что при деформировании до разрушения количество линий скольжения, составляющих полосу скольжения, для поликристаллов сплавов Al — Cu и Al — Mg меньше, чем для чистых металлов [343].

Исследование линий скольжения в монокристаллах Al — Cu с помощью светового микроскопа [124, 283, 294, 201, 302, 335, 345] показало, что с развитием процесса старения ширина линий скольжения уменьшается и различать их становится труднее. В области пика твердости у сплавов, состаренных при 403 и 463° K, различить линии сдвига при малых деформациях становится невозможным, хотя в образцах, растянутых до разрушения, можно наблюдать линии сдвига в участках, примыкающих к поверхности разрушения. Пока преобладающим видом выделений являются мелкодисперсные частицы θ' -фазы, монокристаллы деформируются в системе $\{111\} <110>$, в которой величина приведенного напряжения сдвига имеет наибольшее значение [302]. Когда же преобладают мелкодисперсные выделения θ' - и θ -фазы, линии скольжения при малых деформациях не видны вообще. В данном случае наблюдать линии скольжения можно только после растяжения образцов до разрушения [324], хотя Мацуура и Кода [337] и утверждают, что в кристаллах, содержащих выделения θ' -фазы, линии скольжения можно наблюдать при пониженных скоростях деформационного упрочнения (см. рис. 102—105). Характер деформирования кристаллов с выделениями θ' - и θ -фазы отличается от характера деформирования обычных монокристаллов, при этом нет каких-либо признаков, что одна система скольжения $\{111\} <110>$ заменяется другой. Изменение формы образца при деформировании свойственно скорее поликристаллам, чем монокристаллам. Соответствующие матрице четкие пятна Лауэ, присутствующие на рентгенограмме недеформированного кристалла, после деформации на несколько процентов размываются и заменяются кольцами Дебая — Шерера. Послед-

ние по виду подобны аналогичным кольцам, которые дают сильно деформированные поликристаллы алюминия. В сильно перестаренных образцах сплава, содержащего частицы θ -фазы диаметром в несколько микрон, удаленные друг от друга на расстояние 5—10 $\mu\text{м}$, можно вновь наблюдать линии скольжения, они идут от частицы к частице и скольжение снова развивается по многим системам плоскостей [296]. Даже при большой степени деформации образца частицы θ -фазы остаются недеформированными, в то время как матрица, окружающая эти частицы, продолжает деформироваться [335]. Результаты исследования образцов, содержащих выделения θ' и θ -фазы, всегда объясняли развитием скольжения в небольших количествах, но по многим системам плоскостей. Это хорошо согласуется с результатами испытаний на растяжение и с характером температурной зависимости напряжения течения (см. раздел 13). Примерно такие же исследования были проведены на монокристаллах сплава $\text{Al} - \text{Ag}$, содержащих выделения γ' -фазы [338]. Исчезновение линий скольжения у сплавов, содержащих частично когерентные или некогерентные выделения, наблюдается также на меди, упрочненной путем выделения оксидных частиц с помощью внутреннего окисления [361] и на упрочненном старением сплаве $\text{Al} + 8\% \text{Mg}$ [347]. В обоих случаях исследование проводили с помощью светового микроскопа.

Хоникомб и Боас [348] деформировали образцы из латунной проволоки $\alpha - \beta$ путем волочения, после чего проводили металлографический анализ линий скольжения. Зерна α - и β -фазы имели близкие размеры (около 0,5 $\mu\text{м}$), причем содержание в сплаве β -фазы, более твердой, чем α -фаза, составляло примерно 30%. Оказалось, что при малых степенях деформации деформируется преимущественно α -фаза, однако при удлинениях выше 60% скольжение происходит в обеих фазах; линии скольжения иногда пересекали границы зерен между двумя фазами. Исследованные сплавы были получены старением пересыщенной β -фазы, так что плоскости $\{110\}$ β -фазы параллельны плоскостям $\{111\}$ α -фазы; в связи с этим направления скольжения в прилегающих зернах разных фаз могли быть параллельны.

Томас и Наттинг [344] провели электронномикроскопическое исследование деформированных поликристаллов сплавов $\text{Al} - \text{Cu}$ и $\text{Al} - \text{Mg}$, состаренных по режимам, обеспечивающим выделения различного типа с использованием метода оксидных реплик. Все образцы деформировали до разрушения. У сплава $\text{Al} + 1,7\% \text{Cu}$ с зонами Гинье — Престона линии скольжения имеют волнистый характер. Очевидно, каждая волна совпадает с единичной ступенькой довольно значительной высоты. Исследование линий скольжения в кристаллах сплава $\text{Al} - \text{Ag}$ с помощью светового микроскопа также выявляет сильно выраженную волнистость линий сдвига [305], однако она зависит от раствора, примененного для электрополировки. Применяемый при электронномикро-

скопическом анализе метод оксидных реплик считают мало пригодным для исследования тонких деталей линий скольжения [277].

Томас и Наттинг [344] показали, что в сплавах, содержащих одновременно выделения θ'' и θ' -фазы, линии скольжения можно обнаружить, однако расположены они очень редко и образуются в участках, свободных от мелкодисперсных выделений. Количество видимых линий скольжения и высота образующихся ступенек не могут объяснить величину наблюдаемой полной деформации. Если в сплаве присутствует только θ' -фаза, то линии скольжения выявляются вполне отчетливо, однако появляются они также предпочтительно в участках, свободных от выделений и расположенных вблизи границ зерен. Установлено, что в некоторых случаях линии скольжения могут проходить сквозь частицы второй фазы, приводя к срезу последних; в других случаях линии скольжения задерживаются частицами второй фазы или огибают их. Характер взаимодействия линий скольжения с частицами второй фазы зависит от температуры деформирования, поскольку при 90° К количество частиц, перерезанных в результате пересечения их линиями скольжения, оказывается относительно повышенным. Это было обнаружено также Кода и Такеяма [349, 350] на аналогичных сплавах. Присутствующие в сплаве частицы равновесных выделений θ -фазы обладают уже значительными размерами и удалены друг от друга более, чем на 2 мкм . В этом случае не наблюдается перерезания частиц линиями скольжения, и последние всегда огибают частицы расположенные на их пути. На этой стадии старения наблюдается скольжение по различным плоскостям. Подобные явления обнаружены и на сплавах $\text{Al} - \text{Mg}$ [344].

При одновременном присутствии в сплаве переходной β' -фазы и некоторого количества β -фазы (равновесное выделение соединения Mg_3Al_2), сплав ведет себя так же, как и $\text{Al} - \text{Cu}$ -сплав, в котором содержатся выделения θ' -фазы. Если в сплаве присутствуют только частицы β -фазы, деформирование при комнатной температуре никогда не сопровождается перерезыванием их. Однако если сплав деформируется при 90° К , в самих частицах β -фазы часто содержатся линии скольжения или трещины. Размер частиц β -фазы в последнем случае составлял 2 мкм , что превышает размер частиц θ' -фазы исследованных сплавов системы $\text{Al} - \text{Cu}$.

Путтик [351] провел аналогичные наблюдения реплик с помощью электронного микроскопа и на деформированных при комнатной температуре до разрушения образцах эвтектоидной стали с перлитной структурой. Он установил, что деформация большей частью развивалась в феррите, однако если образец деформировали до разрушения, то частицы пластинчатого цемента толщиной около 1500 \AA и удаленные друг от друга примерно на 5000 \AA часто оказывались разрушенными.

14.2. Другие измерения

Многие исследователи делали попытки определить характер деформирования частиц выделений, расположенных по всему объему деформированного образца. Кода и Такеяма в работах [349, 350] еще раз подтвердили результаты проведенного ими исследования линий скольжения путем последовательного исследования реплик, снимаемых с образующихся после каждой разрезки поверхностей. Этим методом им удалось показать, что частицы θ' -фазы в сплавах Al — Si деформируются в том случае, если степень деформации всего образца велика. Жан [352] исследовал поликристаллы сплавов Al — Ag и Al — Zn, состаренные до образования зон Гинье — Престона сферической формы. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, полученное при анализе прокатанных образцов, показало, что в зонах произошла деформация и они приобрели форму эллипсоида. Жан сделал вывод, что степень пластической деформации зон Гинье — Престона была ниже степени деформации кристалла в целом. С увеличением степени деформации всего кристалла эта разница увеличивалась. Жан также заключил, что деформация равномерна в объеме, примерно равном объему единичной зоны Гинье — Престона, составляющему приблизительно $1,25 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$, хотя на поверхности этих образцов и наблюдаются линии скольжения [305, 338].

Сато и Келли [353] повторили проведенные Жаном эксперименты на деформированных растяжением монокристаллах сплава Al — Ag. В этом случае степень деформации была ниже, причем удалось подтвердить, что зоны, по-видимому, деформируются равномерно, однако среднее значение степени деформации зон оказалось равным среднему значению степени деформации всей матрицы в целом, соответствующие количественные данные представлены в табл. 14.1. Средний диаметр выделений в этом случае составлял примерно 40 Å.

Таблица 14.1
Деформация сдвига для монокристаллов сплава Al + 6% Ag [353]

Маркировка кристалла	Деформации сдвига %		Удлинение, %		Маркировка кристалла	Деформация сдвига %		Удлинение, %
	по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами	по измерению удлинения				по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами	по измерению удлинения	
A4	36	48	26		D2	25	30	11
D1	26	32	13			49	46	23
E13	24	23	13		E6	11	15	8
C1B	6	17	8			24	28	13
D3	25	17	7		C1A	20	17	8
	21	19	12					

Наблюдаемый при этих опытах характер рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами не дает основания считать, что общая деформация исследованных сплавов локализуется в немногочисленных, сильно удаленных друг от друга плоскостях скольжения. Этой точки зрения придерживаются как Сато и Келли, так и Жан.

Аналогичное доказательство среза частиц когерентных выделений в процессе деформирования было получено Ливингстоном и Беккером [157] на сплавах $\text{Cu} - \text{Co}$ и $\text{Cu} - \text{Fe}$. В этих случаях выделения вторичных фаз были ферромагнитны, поэтому размеры и форму частиц можно было определить по результатам измерения начальной магнитной восприимчивости и магнитного момента. Установлено, что частицы имеют сферическую форму и в процессе старения радиус частиц растет примерно от 10 до 160 Å. Измерения магнитного момента, выполненные после деформирования в условиях растяжения или сжатия, также показали, что частицы вторичной фазы деформируются равномерно. При общей деформации вплоть до 30% величина пластической деформации частиц и матрицы одинаковы, однако при более высоких значениях общей деформации степень деформации матрицы выше, чем частиц. Это подтверждает правильность результатов, полученных при исследовании сплавов $\text{Al} - \text{Ag}$ и $\text{Al} - \text{Zn}$ и показывает, что разница между выводами Жана [352], и Сато и Келли [353] не случайна. Она свидетельствует о том, что при высоких степенях общей деформации частицы среднего размера деформируются менее интенсивно, чем матрица в целом. Это можно объяснить тем, что в условиях растяжения деформация кристаллов $\text{Al} - \text{Ag}$ [305] и $\text{Al} - \text{Zn}$ [338, 354] при высоком удлинении становится неравномерной и локализуется в ограниченных участках образца (см. раздел 14.4). То же явление наблюдали и на монокристаллах $\text{Cu} - \text{Co}$.

Рохлоф [355] исследовал поликристаллы хлорида серебра, содержащие коллоидные выделения серебра диаметром 1000 Å. Анализируя асимметрию оптического рассеяния, он сделал вывод, что при прокатке частицы выделений деформируются вместе с матрицей.

Хорнбоген и Глен [183] из деформированных образцов $\text{Fe} - \text{Cu}$ выделили частицы меди (диаметром ~ 200 Å) и показали, что они деформируются вместе с матрицей. В таком случае матрица обладает о. ц. к. решеткой, а частицы мелкодисперсных выделений — г. ц. к. решеткой.

Взаимная ориентация решетки матрицы и выделений может быть охарактеризована как $[111]_\alpha \parallel [110]_\beta$, т. е. плоскости и направления скольжения матрицы и частиц второй фазы взаимно параллельны. Анализируя рост коэрцитивной силы в сплавах NiMn , по составу близких к Ni_3Mn , Хан и Келлер [356] пришли к

заклучению, что в процессе пластического деформирования образцов деформировались и упорядоченные участки, присутствующие в разупорядоченной матрице в виде дисперсных зон.

14.3. Исследование тонких пленок

Электронномикроскопическое исследование тонких пленок является самым прямым методом, с помощью которого можно установить характер взаимодействия отдельных дислокаций с мелкодисперсными частицами. В работе Никлсона и др. [357] установлено, что дислокации проходят сквозь зоны Гинье — Престона в сплавах Al—Zn и частицы θ'' -фазы в сплавах Al—Cu. Иногда дислокации перерезают частицы θ' -фазы, то же было обнаружено и в случае выделений η' -фазы в сплавах Al—Zn—Mg. Причем и θ' -фаза и η' -фаза лишь частично когерентны матрице. Некогерентные сложные выделения в сплавах Al—Zn—Mg оставались недеформированными даже после очень сильного деформирования матрицы. В этом случае частицы имели диаметр примерно 1 мкм и, по-видимому, не содержали дислокаций. Однако частично когерентные выделения γ' -фазы в сплавах Al—Ag при деформировании матрицы претерпевали сдвиг (Никлсон и Наттинг [52]). При деформировании прокаткой осадка матрицы на несколько процентов вызывала деформирование выделений γ' -фазы в сплавах Al—Ag и θ' -фазы в сплавах Al—Cu. В обоих случаях на небольших участках частиц выделения можно наблюдать равномерную деформацию. Примеры взаимодействия дислокаций с частицами выделений второй фазы представлены на рис. 106 и 107; на рис. 107 видны продеформированные частицы.

Эшби [336] исследовал характер деформирования в сплавах меди, содержащих частицы Al_2O_3 и SiO_2 , образовавшиеся в результате внутреннего окисления. Диаметр оксидных частиц колебался в интервале 140—1000 Å. При незначительных степенях деформации (около 3%) при растяжении никаких признаков деформирования оксидных частиц не наблюдалось. Вблизи частиц было обнаружено большое количество дислокаций, во многих случаях выделения были окружены кольцом призматической дислокации (рис. 108). В большинстве случаев не удавалось ясно различать отдельные петли, однако беспорядочное скопление дислокаций вокруг частицы наблюдали (рис. 109). Аналогичную картину наблюдал Лесли [176] на малоуглеродистой стали и в сплавах Fe—Mn. После старения до образования выделений цементита эти сплавы подвергали прокатке со степенью деформации примерно до 50%. В результате такой обработки у поверхности раздела между матрицей и выделениями наблюдаются большие беспорядочные скопления дислокаций, причем никаких признаков разрушения карбидных частиц при малой дефор-

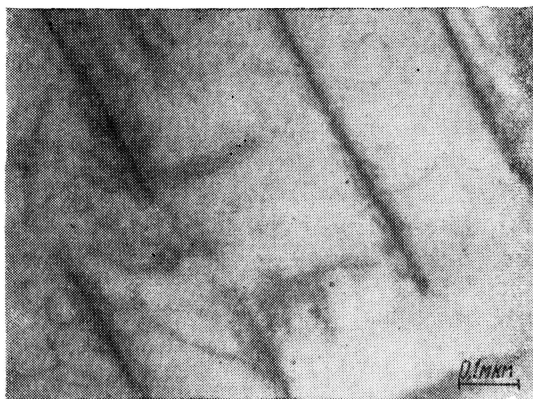


Рис. 106. Электронная микрофотография фольги сплава Al + 1,6% Si, состаренного до образования выделений θ' -фазы и продеформированного растяжением на 3%. Показано взаимодействие дислокаций с выделениями θ' -фазы

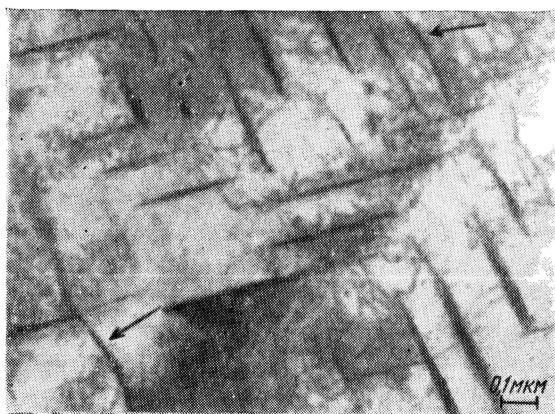


Рис. 107. Электронная микрофотография фольги образца сплава Al + 1,6% Si, подвергнутого деформации растяжением до разрушения [162]. Микрофотография получена с участка, расположенного вблизи зоны разрушения. Некоторые частицы θ' -фазы (показанные стрелками) продеформированы

мации не видно. Лишь при деформировании тонкой пленки, полученной путем утонения образца, удалось достаточно четко увидеть разрушение карбидных частиц. Эти частицы представляли собой пластинки диаметром $5000\text{--}10000\text{ \AA}$ и толщиной 500--

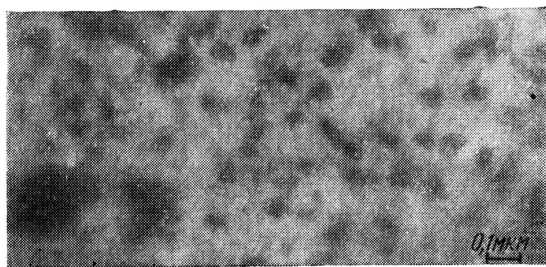


Рис. 108. Электронная микрофотография фольги кристалла сплава $\text{Si} + 0,6\% \text{ Al}$, подвергнутого внутреннему окислению после деформации растяжением на 4% [160]; вокруг частиц Al_2O_3 выявлены призматические петли дислокаций



Рис. 109. Электронная микрофотография фольги сплава $\text{Fe} + 0,23\% \text{ C}$ после деформации на 3% при комнатной температуре [172]; видны дислокации, задержанные частицами цементита

1000 \AA . В деформированных сплавах $\text{Al} - \text{Si}$ у поверхности частиц θ -фазы Свен [358] обнаружил плотные скопления дислокаций, однако сами частицы оставались недеформированными.

Кода, Мацуура и Такахаши¹, а также Бонар и Келли¹ исследовали сплав $\text{Al} + 1,6\% \text{ Si}$ с полученными в процессе старения частично когерентными выделениями θ' -фазы. Коды с сотрудни-

¹ Неопубликованные данные.

ками исследовал тонкие пленки, полученные из образцов, составленных при 240°C и затем продеформированных. Степень деформации составляла 1—5%. Образцы, исследованные Бонаром и Келли, были состарены при 190°C и продеформированы со степенью деформации от 1 до 3%. Ни в одном из исследованных случаев малые деформации образцов не сопровождались деформированием выделений θ' -фазы, однако у поверхности раздела частица — матрица все же наблюдались эффекты контраста. Пример такой микроструктуры показан на рис. 110. Обращаясь

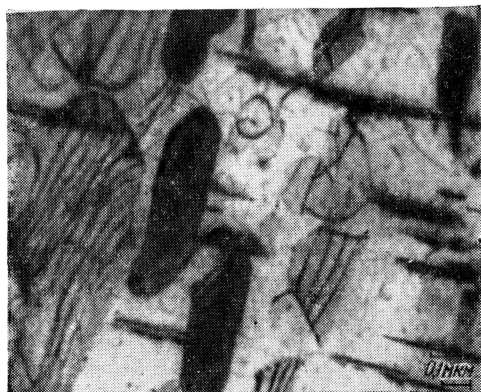


Рис. 110. Эффекты контраста, наблюдаемые на электронной микрофотографии фольги образца сплава $\text{Al} + 1,6\% \text{Cu}$, после деформации растяжением [162]; эффекты контраста можно интерпретировать как дислокационные петли, образующиеся у частиц второй фазы по схеме, представленной на рис. 111

к схеме, представленной на рис. 111, можно прийти к выводу, что эти эффекты соответствуют дислокационным петлям, присутствующим в матрице и

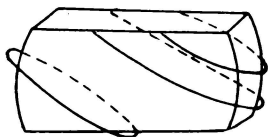


Рис. 111. Схема расположения дислокационных петель у частиц θ' -фазы (срезанной поверхностью пленки), приводящего к возникновению эффектов контраста, показанных на рис. 110

задержанным у поверхности частицы, причем сама частица срезаема поверхностью пленки. Кроме того, эффекты контраста могут быть обусловлены дислокациями на поверхности раздела.

Совершенно ясно, что процесс утонения сопровождается изменением исходного распределения дислокаций в материале, и если непосредственно наблюдать движение дислокаций в тонкой пленке; то видно, что дислокации обходят некоторые частицы в результате поперечного скольжения в направлении к поверхности пленки. В массивном образце такой процесс был бы невозможен. Когда с сотрудниками обнаружил в матрице множество дислокаций, содержащих пороги. Они считают, что пороги образуются при больших степенях деформации в результате прохождения дислокаций сквозь частицы, причем плоскость скольжения в частице не совпадает с плоскостью скольжения в матрице. К образованию порогов на дислокации могли бы приводить и

процессы, схематически показанные на рис. 115. Как показано выше, после достижения высоких степеней деформации (около 30%) появляются явные признаки сдвигообразования в частицах выделений.

Проведенные наблюдения показывают, что при малых деформациях крупные пластинки толщиной около 100 Å и диаметром около 2000 Å в незначительной степени поддаются сдвигу под действием движущихся в матрице дислокаций. По-видимому, для решения вопроса, произойдет сдвиг в частице или нет, недостаточно установить, является ли данное выделение когерентным, частично когерентным или некогерентным. Важными параметрами являются размер и взаимное удаление частиц, а также величина деформации, которой был подвергнут образец в целом.

Учитывая сказанное можно сделать заключение, что мелко-дисперсные когерентные выделения диаметром примерно до 200 Å деформируются вместе с матрицей, т. е. дислокации, перемещающиеся в матрице, способны проходить сквозь частицы под действием напряжений, равных пределу текучести сплава. Частично когерентные выделения размером около 1000 Å сначала могут сопротивляться сдвигу, но после достижения больших степеней деформации также деформируются. Некогерентные оксидные включения или частицы интерметаллического соединения не деформируются вообще, если обладают размером порядка нескольких микрон.

Неподчинение этому правилу наблюдалось лишь при исследовании линий скольжения на поверхности образцов Al — Mg-сплава, подвергнутых интенсивному деформированию, если некогерентные частицы оказываются перерезанными [344], и в отдельных случаях при деформировании тонких пленок, полученных путем утонения массивных образцов.

14.4. Разрушение

Монокристаллы сплавов, содержащие частицы выделений и обладающие поэтому высоким напряжением течения, часто разрушаются особо. Впервые это наблюдал Элам [354] на сплавах Al — Zn. Позднее особый характер разрушения наблюдали многие авторы на монокристаллах дисперсионно твердеющих сплавов на основе Al [283, 305, 309, 345, 359] и на основе Cu [162], а также на монокристаллах медных сплавов с оксидными включениями [336]. Специфика состоит в том, что если в процессе деформирования достигается определенное приведенное напряжение сдвига, величина которого существенно зависит от температуры [345, 359], то скольжение концентрируется в ограниченном объеме образца, расположенном приблизительно параллельно действующей системе плоскостей скольжения. По плоскостям скольжения, заключенным в этом объеме, происходит значи-

тельный сдвиг, что, в конце концов, приводит к разрушению, показанному на рис. 112.

Последующий процесс очень сложен и приводит к развитию вязкого разрушения по оставшейся части шейки между двумя половинами кристалла. Образующаяся в результате поверхность излома получается почти плоской. Разрушение может развиваться медленно. Такое разрушение не является следстви-

ем одного лишь локального нагрева образца, хотя оно и подобно разрушению кристаллов чистых металлов при очень низких температурах [313, 359, 360].

Хорошо известно, что состаренные поликристаллы дисперсионно твердеющих сплавов мало пластичны и разрушаются с образованием интеркристаллитного излома при удлинении всего лишь в несколько процентов. Кроме того, такие сплавы чрезвычайно восприимчивы к коррозии под напряжением [20]. Разрушение в поликристаллах, по-видимому, распространяется по границам зерен, причем сами зерна деформируются незначительно. Обычно считают, что это явление объясняется существованием областей матрицы, свободных от выделений, которые распола-



Рис. 112. Характер разрушения монокристалла сплава $\text{Al} + 1,6\% \text{Si}$ предварительно состаренного при 165°C в течение 2 суток до образования выделений частиц θ'' -фазы.
×50

гаются у границ зерен. Они очень узки (см. раздел 4.5) и с обеих сторон блокированы прочным материалом. Гейслер отмечает, что предел текучести сплава должен приближаться к пределу текучести такого прочного материала, подобно тому, как прочность паяного соединения выше прочности припоя. Это, по-видимому, справедливо. Однако, когда сплав деформируется, в свободных от выделений зонах¹ развивается обильное скольжение, внутри же самих зерен оно незначительно. Томас и Наттинг [154] предполагают, что при этом материал в приграничных зонах быстро наклепывается и, следовательно, разрушение будет происходить при очень низком удлинении всего образца. Возможные методы уточнения рассмотрены в разделе 4.5.

¹ Имеются в виду приграничные зоны. *Прим. ред.*

15. ТЕОРИИ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ

В данном разделе будут рассмотрены дислокационные теории, привлекаемые для объяснения величины предела текучести сплавов, содержащих выделения второй фазы. В этих теориях начальный предел текучести отождествляется с напряжением, которое должно быть приложено к кристаллу для перемещения одной дислокации на расстояние, значительно превышающее расстояние между частицами выделений. Перемещение дислокации затруднено вследствие того, что при своем движении она будет сталкиваться с частицами, пересекающими плоскость скольжения дислокации, а также будет подвергаться влиянию полей напряжений, возникающих в кристалле из-за наличия частиц выделений. Кроме того, так как дислокация обладает собственным полем напряжений, то на ее перемещение окажет влияние и различие физических свойств частицы и матрицы. На движение дислокации могут влиять также и другие несовершенства, например вакансии или геликоидальные дислокации, которые образуются в кристалле при выделении второй фазы. Различные теории приписывают большую или меньшую роль каждому из возможных типов взаимодействия. В действительности одновременно может происходить взаимодействие нескольких типов; являются ли при этом различные возможные эффекты аддитивными — неясно, хотя обычно это и допускается.

Первые дислокационные теории предела текучести дисперсионно твердеющих сплавов предложены Моттом и Набарро [361—363], а также Орованом [364]. Дислокация рассматривается как гибкая линия с линейным натяжением T . Радиус кривизны ρ , до которой такая дислокация может быть изогнута приложенным напряжением τ , определяется выражением

$$\tau b = T/\rho. \quad (15.1)$$

Если расстояние между частицами велико, дислокации могут проходить между ними. Если частицы способны выдерживать

напряжение, которое действует на них при этом, то напряжение течения будет определяться только расстоянием между частицами. Это правило является основой тех представлений, которые привлечены Орованом [364] для объяснения прочности дисперсионно твердеющих сплавов. В разделе 16 будет показано, что оно обычно выполняется, когда в матрице присутствуют жесткие некогерентные частицы. Если расстояние между препятствиями мало (порядка 100 \AA), то приложенное напряжение, равное пределу текучести, не может изгибать дислокации до радиуса кривизны, сравнимого с расстоянием между частицами, и дислокации должны перерезать частицы. В этом случае между дислокацией и частицами могут возникнуть взаимодействия дальнего и ближнего порядка. Взаимодействия ближнего порядка возникают при прохождении дислокации сквозь частицы, а взаимодействия дальнего порядка обусловлены силой, с которой частица действует на дислокацию, находящуюся от нее на расстоянии, сравнимом с величиной расстояния между частицами. При взаимодействии дальнего порядка, которое может быть обусловлено когерентными напряжениями в матрице или влиянием особых физических свойств выделений, возникает теоретическое затруднение, которое связано с усреднением влияния отдельных частиц по всей длине линии дислокации. Мотт и Набарро [362] отметили это для частного случая когерентных напряжений. Однако оно является общим для анализа любого типа взаимодействий дальнего порядка и в то же время не всегда учитывается при теоретическом анализе. Конкретно такие случаи будут рассмотрены, по мере необходимости, в последующих разделах.

15.1. Теория Мотта и Набарро

Мотт и Набарро в 1940 г. указывали [361], что в процессе выделения частиц второй фазы, когда средние атомные объемы материала матрицы и частицы различны, могут возникать внутренние напряжения, препятствующие движению дислокаций. Они оценили напряжения для случая полностью когерентного сферического включения радиуса r_0 , состоящего из материала с атомным объемом $(1 + \delta)^3$, где атомный объем материала матрицы равен единице. Частица испытывает всестороннее сжатие величиной

$$P = 3K(\delta - \epsilon),$$

где

$$\epsilon = \frac{3K\delta}{3K + 2E/(1 + \nu)};$$

K — объемный модуль материала частицы; а E — модуль упругости;

ν — соответственно, коэффициент Пуассона материала матрицы.

Деформация в матрице представляет собой сдвиг без расширения. Сдвиговая деформация на расстоянии r от частицы определяется величиной

$$\frac{\varepsilon r_0^3}{r^3}.$$

На поверхности частицы эта величина имеет постоянное значение, не зависящее от радиуса частицы r_0 .

Если рассмотреть кристалл, содержащий N сферических включений в единице объема, каждое радиуса r_0 , то среднее расстояние произвольной точки в матрице от ближайшей частицы равно

$1/2N^{-1/3}$, и средняя сдвиговая деформация

$$\bar{\gamma} = 8\varepsilon r_0^3 N.$$

Так как величина $4/3\pi N r_0^3$ равна f — объемной доле частиц выделений, то можно заменить N и получить среднее значение сдвиговой деформации в матрице.

$$\gamma = 2\varepsilon f. \quad (15.2)$$

В этом случае, средняя сдвиговая деформация в матрице не зависит от размера включений.

Мотт и Набарро [362] идентифицировали напряжение течения со средним арифметическим величин внутреннего напряжения, которое получается при умножении уравнения (15.2) на величину модуля сдвига G . Таким образом, приведенное критическое напряжение сдвига τ дается выражением

$$\tau = 2G\varepsilon f.$$

Авторы полагают, что это выражение следует использовать для получения величины напряжения течения в том случае, когда минимальный радиус кривизны, до которого дислокация может быть изогнута внутренним напряжением, меньше, чем среднее расстояние между частицами в плоскости скольжения. Этот минимальный радиус кривизны ρ определяется из выражения

$$\tau_i b = T/\rho^*,$$

где

$$\tau_i = 2G\varepsilon f;$$

b — вектор Бюргерса дислокации;

G — модуль сдвига;

T — в данном случае равно примерно $0,5Gb^2$ (см. ниже), и, следовательно, расстояние d между частицами в плоскости скольжения должно удовлетворять условию

$$d \geq \frac{b}{4\varepsilon f}. \quad (15.3)$$

* В формуле оригинала опечатка, следует читать $\tau_i b = T/\rho$, а не $\tau_i b/\rho$.
Прим. перев.

Если d значительно меньше этой величины, напряжение течения нельзя отождествлять со средним внутренним напряжением. Для этого случая, который, по-видимому, соответствует твердым растворам, упрочненным внутренними напряжениями в результате различия размеров атомов растворителя и растворенного элемента, соответствующее усреднение было рассмотрено Набарро [365] и Фриделем [366].

Таким образом, теория Мотта — Набарро в применении к дисперсионно твердеющим сплавам предсказывает величину критического расстояния между частицами второй фазы, соответствующего максимуму прочности. Харт [325] отмечал, что при выполнении данного условия дислокации должны проходить сквозь частицы. Это вытекает из следующих соображений. Напряжение τ_0 , необходимое для прохождения дислокационных петель между центрами выделений без пересечения этих центров, дается уравнением

$$\tau_0 b = \frac{T}{d/2}. \quad (15.4)$$

Принимая значение d из уравнения (15.3), имеем

$$\tau_0 = 4G\epsilon f,$$

откуда

$$\tau_0 = 2\tau_i.$$

Последнее равенство показывает, что перемещение дислокаций на расстояние d или более должно включать пересечение этими дислокациями многочисленных частиц выделений, коль скоро достигнуто расстояние между частицами, соответствующее критической степени дисперсности Мотта — Набарро. При дальнейшем увеличении расстояния между частицами, в соответствии с теорией Мотта — Набарро, прочность должна оставаться постоянной, и даже если d становится настолько большим, что дислокации могут проходить между препятствиями, напряжение течения будет определяться не величиной этого расстояния, а уравнением $\tau = \tau_i = 2G\epsilon f$.

Последнее условие означает, что каждая дислокационная петля, лежащая между частицами, и следовательно, имеющая длину порядка d , движется независимо от соседних петель. Когда это условие достигается впервые, т. е. при расстоянии между частицами из выражения (15.3), со знаком равенства, то дислокации должны проходить сквозь препятствия. В этом случае возможно, что напряжение течения определяется не средним внутренним напряжением, а теми внутренними напряжениями, которые действуют на дислокацию, находящуюся в непосредственной близости к препятствию. Тогда для предсказания величины напряжения течения необходимы значительно более детальные расчеты, чем оценка Мотта и Набарро.

15.2. Внутренние напряжения, создаваемые дискообразными выделениями

В сплавах с когерентными выделениями и заметным различием в величинах среднего атомного объема матрицы и выделения частицы выделений часто имеют чечевицеобразную форму (форму дисков), как это было показано выше (см. 9.3). Расстояние между частицами при этом часто имеет тот же порядок, что и диаметр частиц. В данном случае определение средней силы, действующей на дислокацию, из-за наличия когерентных напряжений, становится очень сложным. Это до некоторой степени аналогично определению напряжения, необходимого для продвижения дислокации через лес дислокаций, пересекающих плоскость скольжения, и преодолевающего силы взаимодействия между скользящей дислокацией и закрепленными дислокациями леса. Такой расчет провел Саада [367], который определил, что приложенное напряжение τ выражается как

$$\tau = \frac{Gb_p}{5l}, \quad (15.5)$$

где l — среднее расстояние между закрепленными дислокациями, пронизывающими плоскость скольжения; b_p — вектор Бюргера.

Франц и Кренер [276] указывали, что поле напряжений тонкого дискообразного выделения эквивалентно полю петли краевой дислокации. Поэтому расчет Саада можно применить для решения задачи о прохождении дислокации сквозь частицы, пронизывающие ее плоскость скольжения. Для этого следует принять величину вектора b_p равной несоответствию в упругом смещении, получаемом при очерчивании контура Бюргера вокруг частицы (рис. 113). Это приближение будет использовано в разделе 16 при рассмотрении напряжения течения.

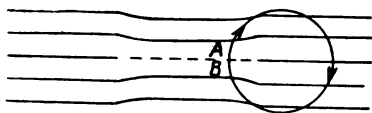


Рис. 113. Схема определения вектора Бюргера краевой дислокации, обладающей полем напряжений, подобным полю тонкой дискообразной частицы выделения. Контур Бюргера проводится, как показано на схеме, от A до B. Частица обозначена пунктирной линией

15.3. Взаимодействия ближнего порядка

В разделе 14 показано, что когерентные выделения обычно срезаются дислокациями. В этом случае работа, проделанная приложенным напряжением при перемещении дислокации через частицу, может характеризовать напряжение течения. Келли и Файн [368] показали, что напряжения, равного соответственно пределу текучести сплавов Al — Cu или Al — Ag, содержащих зоны Гинье — Престона, недостаточно для того, чтобы дислокации могли выгибаться между препятствиями. Сопротивление сдвигу

частицы когерентного выделения определяется следующими факторами:

1. Взаимодействием между движущейся дислокацией и полем напряжений вокруг частицы на малых расстояниях от нее. Этот вопрос рассматривался выше.

2. Наличием частицы с упорядоченной структурой. В этом случае, если вектор Бюргерса движущейся дислокации не равен

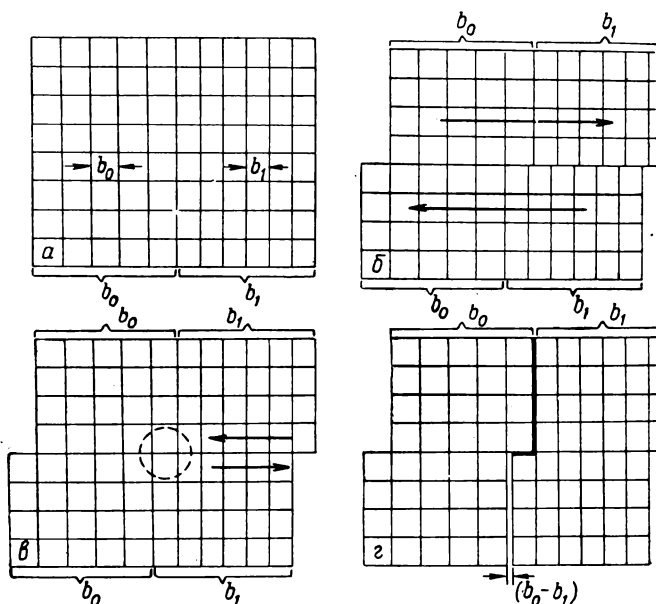


Рис. 114. Схема образования «дислокации несоответствия» в процессе скольжения через границу между кристаллическими решетками с различными параметрами [374]:

a — два кристалла с параметрами решетки соответственно b_0 и b_1 ; $б$ — кристаллы после сдвига; $в$ — искажение плоскостей решеток; $г$ — вектор Бюргерса дислокации несоответствия, равный $(b_0 - b_1)$

периоду упорядоченной структуры, то должна быть затрачена работа на создание разупорядоченной поверхности раздела в плоскости скольжения. Эта зависимость аналогична идее Фишера [369] о факторах, контролирующих прочность сплава с ближним порядком, и соответствует более ранним представлениям Гриффитса [370]. Вильямс [371] и Келли [372] распространили эту зависимость на дисперсионно твердеющие сплавы. Наиболее общий случай проявления данного эффекта возникает, когда частица не является внутренне упорядоченной, но прохождение дислокации через частицу меняет коли-

чество атомов на ее поверхности и, следовательно, меняет число специфических ближайших соседей данного типа [368, 373].

3. Возможностью различия параметров решетки и матрицы. Тогда, даже если напряжениями в матрице пренебречь, будет затрачиваться работа на срез частицы, благодаря образованию дислокации несоответствия на поверхности раздела. Это предположение было сделано Флейшером [374]. Механизм образования дислокации несоответствия показан на рис. 114. Энергия вновь образующейся поверхности раздела должна примерно соответствовать энергии некогерентной границы. Величина вектора Бюргерса дислокации на поверхности раздела будет $|b_m - b_p|$, где b_m и b_p — соответственно векторы Бюргерса скользящей дислокации в матрице и частице. Даже несмотря на то, что величина $b_m - b_p$ может быть мала, Флейшер приписывает этой дислокации определенный физический смысл.

Если плоскости скольжения в матрице и частице не параллельны, то может оказаться, что для прохождения движущейся дислокации сквозь частицу потребуется образование порога на линии дислокации. Он будет неподвижен и на поверхности раздела «частица — матрица» должен образоваться сегмент дислокации, что иллюстрируется рис. 115.

Дислокация $ABCDEF$ прошла из матрицы в частицу выделения, пересекая плоскость скольжения дислокации. Плоскости скольжения матрицы и частицы — не параллельны. На дислокации образован порог DE . Дислокация несоответствия, образовавшаяся на поверхности частицы вследствие различия векторов Бюргерса дислокаций в матрице и частице, для ясности рисунка опущена.

Работа, затрачиваемая на создание такого дислокационного сегмента, обеспечивается приложенным напряжением и, следовательно, для прохождения дислокации сквозь частицы необходимо дополнительное напряжение.

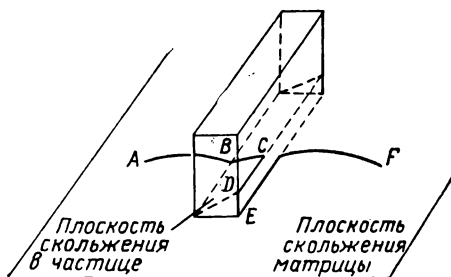


Рис. 115. Схема образования порога на линии дислокации (см. текст)

15.4. Взаимодействия дальнего порядка

Помимо взаимодействия, обусловленного полем напряжений частицы (см. раздел 15.1), предложены еще два эффекта дальнего порядка, заключающиеся в следующем:

1. Так как модули упругости матрицы и выделения не одинаковы, а энергия дислокации в упругой среде зависит от величины этих модулей, Флейшер [374] предположил, что энергия скользящей дислокации будет зависеть от ее положения относительно выделений, при этом дислокация может испытывать чисто тормозящее воздействие. Он оценил этот эффект для случая зон Гинье — Престона в сплаве Al — Cu (раздел 16).

2. Если матрица и частица выделения имеют различный атомный объем, то между скользящей дислокацией и выделением может возникать гидростатическое взаимодействие, аналогичное предложенному Коттреллом [389] для индивидуальных растворенных атомов. В этом случае энергия дислокации также зависит от положения ее относительно выделения и дислокация может испытывать чисто тормозящее воздействие. Данная теория имеет еще недостаточно данных, чтобы предсказать значение напряжения течения. Кроме того, винтовые и краевые дислокации по-разному взаимодействуют с частицами.

Вильямс [373] также рассчитал взаимодействие гидростатического характера для весьма специфического случая. Он рассмотрел взаимодействие между движущейся дислокацией и частицами, причем частицы в матрице и сама матрица изотропно деформированы настолько, что имеют общий параметр с кристаллической решеткой. Параметры недеформированных решеток частицы и матрицы различны и, следовательно, деформации в решетке матрицы и частицы также различны.

Упругая энергия системы содержит составляющую, величина которой зависит от положения дислокации относительно частиц. Вильямс принимает, что дислокация прямолинейна и испытывает сопротивление течению, определяемое величиной работы, затрачиваемой на перемещение дислокации в положение максимума среднего энергетического барьера. При этом рассматривается только краевая дислокация. Высота среднего энергетического барьера определяется усреднением эффектов влияния частиц на расстоянии, равном среднему расстоянию между частицами. Результаты Вильямса [373] дают следующую величину приведенного критического напряжения сдвига

$$\tau = \frac{E\varepsilon f}{1-\nu} \left(1 - \frac{1}{3} \ln f \right), \quad (15.6)$$

где E — модуль упругости; ε — величина полного искажения между двумя фазами.

Эта теория применима лишь в определенных случаях, например, для сплавов Fe — C.

Положения, приведенные выше (пункты 1 и 2), иллюстрируют трудности, связанные с проблемой усреднения влияния частиц для оценки напряжения течения. Частицы, расположенные выше и ниже, плоскости скольжения, а также перед фронтом дислокации и за ним, обуславливают воздействие на дислока-

ции сил противоположного знака, которые стремятся к взаимному уничтожению. Поэтому вряд ли симметрично расположенные частицы оказывают какое-либо заметное влияние на напряжение течения.

15.5. Количественная оценка взаимодействия ближнего порядка

Допустим, что дислокация движется в своей плоскости скольжения и что эта плоскость пронизана частицами выделений когерентными с матрицей. Примем, что частицы имеют сферическую форму со средним радиусом r . Измеренное в плоскости скольжения расстояние между центрами частиц, пересекающих эту плоскость, равно $2R$. Если дислокация проходит сквозь частицы, то последние сдвигаются, как показано на рис. 116. Здесь дислокация движется слева направо через частицу, пересекающую ее плоскость скольжения, приводя к увеличению площади поверхности раздела «частица — матрица».

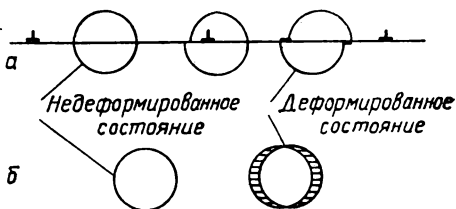


Рис. 116. Схема перерезания частиц движущимися дислокациями (см. текст):
 а — вид плоскости скольжения, нормальной к вектору Бюргерса дислокации; б — вид в направлении, нормальном к плоскости скольжения

Процесс сдвига приводит к созданию новой поверхности, которая состоит из двух участков. Если частица имеет упорядоченное строение, то на площади примерно πr_i , где r_i — средний радиус круглого сечения частицы, перерезанной плоскостью скольжения $r_i = \sqrt{\frac{2}{3}} r$, создается поверхность раздела с энергией γ_p на единицу площади.

Кроме того, изменяется площадь поверхности контакта между частицей и матрицей и на ней могут генерироваться дислокации (см. рис. 114). Допустим, что энергия вновь созданной при сдвиге поверхности раздела частица — матрица равна γ_s на единицу площади. Дополнительная площадь поверхности раздела равна примерно $2r_i b$, где b — вектор Бюргерса движущейся дислокации.

Рассмотрим сначала случай внутренне упорядоченных частиц. Работа приложенных напряжений по перемещению дислокации на единицу площади в плоскости скольжения равна γ_b , а увеличение энергии системы при пересечении частиц дислокацией составляет

$$n(\pi r_i^2 \gamma_p + 2r_i b \gamma_s),$$

где n — количество частиц, пересекающих единицу площади плоскости скольжения.

Приравнивая эти величины, можно получить нижний предел приложенного напряжения, необходимого для скольжения дислокации

$$\tau = \frac{n}{b} (\pi r_i^2 \gamma_p + 2r_i b \gamma_s).$$

Подставляя в уравнение значение $n = \frac{3f}{2\pi r^2}$, где f объемная доля частиц, получаем

$$\tau = \frac{f\gamma_p}{b} + \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{f\gamma_s}{r}. \quad (15.7)$$

Если γ_p значительно больше γ_s , то напряжение течения не зависит от размера частиц и будет определяться только объемной долей выделений в соответствии с выражением

$$\tau \geq \frac{f\gamma_p}{b}. \quad (15.8)$$

Из уравнения (15.8) видно, что напряжение течения не зависит от формы частиц. Если частицы не обладают упорядоченной структурой, то γ_p равно нулю и

$$\tau \geq \frac{\sqrt{6}}{\pi} \cdot \frac{f\gamma_s}{r}. \quad (15.9)$$

Очевидно, что приведенные соотношения применимы только тогда, когда радиус частицы гораздо больше вектора Бюргера данной дислокации. Кроме того, приведенные значения τ определяют именно нижний предел значений напряжения течения, так как они получаются приравниванием полной энергии участка плоскости скольжения, на котором произошел сдвиг, к работе приложенных напряжений по перемещению дислокации в данной плоскости скольжения.

Более точная оценка напряжения, необходимого для продвижения дислокации сквозь частицы, может быть получена следующим образом. Если наблюдаемое напряжение течения значительно меньше напряжения, необходимого для прохождения дислокаций между частицами, пересекающими плоскость скольжения, то дислокации должны проходить сквозь эти частицы, почти не меняя формы дислокационной линии. В этом случае процесс пересечения должен быть рассмотрен более подробно. Для этого вместо приравнивания полной энергии поверхности скольжения к работе, производимой приложенным напряжением для перемещения дислокации по всей плоскости скольжения, составим энергетический баланс между работой, производимой приложенным к кристаллу напряжением и работой создания новой поверхности раздела при пересечении дислокацией частицы. Длинная прямая дислокация, лежащая в плоскости сколь-

жения, пересекает частицы на среднем расстоянии d вдоль линии дислокации, причем

$$d = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \cdot \left(\frac{r^2}{f}\right)^{1/2}.$$

Пусть дислокация продвигается на расстояние, равное ее вектору Бюргерса b , что приведет к смещению атомов частиц, лежащих выше и ниже плоскости скольжения, на расстояние b , причем такое смещение атомов происходит по всей длине линии дислокации, лежащей внутри частицы, как показано на рис. 117.

Обозначим это расстояние \bar{l} . Для сферических частиц $\bar{l} = \frac{\pi}{\sqrt{6}} r$. Если γ — энергия поверхности раздела, образовавшейся

при сдвиге внутри частицы на одно межатомное расстояние, то верхний предел приложенного напряжения, необходимого для скольжения дислокации, определяется соотношением:

$$\tau b^2 \bar{d} = \gamma b \bar{l}$$

или

$$\tau = \frac{\gamma}{b} \cdot \frac{\bar{l}}{\bar{d}}. \quad (15.10)$$

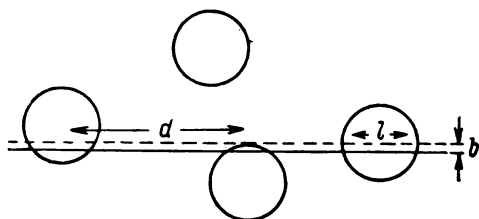


Рис. 117. Схема, показывающая соотношение между величинами d и l ; d и l — средние значения этих величин; b — вектор Бюргерса дислокации

Необходимо уточнить величину γ в уравнении (15.10). Она включает энергию дополнительной поверхности раздела матрица — частица и энергию дислокаций, образовавшихся на этой поверхности за счет одного или обоих процессов, иллюстрируемых рис. 114 и 115. Если матрица обладает упорядоченной структурой, то величина γ , кроме того, включает дополнительную энергию поверхности раздела, возникающую внутри частицы, в связи с изменением химической природы ближайших атомов, расположенных выше и ниже плоскости скольжения. Для сферических выделений уравнение (15.10) принимает вид

$$\tau = \frac{\gamma}{a} \frac{f^{1/2}}{b}, \quad (15.11)$$

где

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} = 1,13.$$

Уравнение (15.11) подтверждает, что напряжение течения не зависит от размера частиц. Оно характеризует верхний предел этой величины, так как предполагается, что при продвижении дислокации на расстояние b образуется поверхность раздела,

равная $\bar{l}b$, что может не соответствовать действительности в случае дислокаций значительной ширины¹.

До сих пор рассматривались выделения сферической формы, полностью когерентные матрице, но обычно ни одно из этих условий не реализуется. Поэтому напряжение, необходимое для преодоления дислокацией препятствий скольжению, по-видимому, лучше определять по модели, представленной на рис. 118.

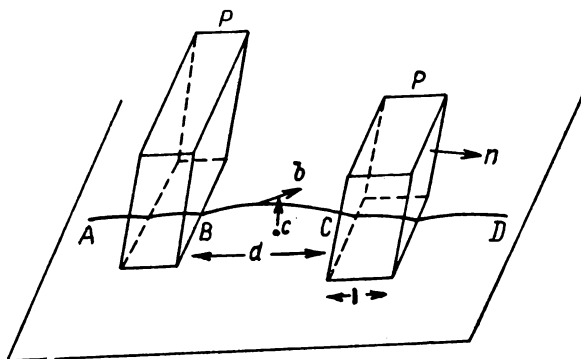


Рис. 118. Дислокация $ABCD$, пересекающая частицу P . Расстояние между частицами d , их толщина равна l ; n — нормаль к образующейся поверхности раздела «частица — матрица»; b — вектор Бюргерса дислокации; α — угол между вектором Бюргерса и линией дислокации

Частицы расположены на среднем расстоянии \bar{d} вдоль линии дислокации и имеют средний размер \bar{l} . Работа внешних напряжений по перемещению дислокации на расстояние, равное ее вектору Бюргерса \bar{b} , должна обеспечить возникновение всех перечисленных эффектов взаимодействия ближнего порядка. Работа частичного разупорядочения частицы равна примерно $\gamma_p \bar{l}b$. Если одна из плоскостей решеток матрицы и частицы параллельна поверхности раздела частица — матрица, дополнительная площадь этой поверхности будет равна $(\bar{b}n)\bar{b}$; где n — единичный вектор, нормальный к поверхности раздела. Энергия этой поверхности будет $(\bar{b}n)\bar{b}\gamma_s$, где γ_s — удельная энергия поверхности раздела частица — матрица. Величина этой энергии включает энергию несоответствия, обусловленную различным химическим составом матрицы и частицы, и энергию, связанную с изменением расстояния между частицами. Таким образом, γ_s вклю-

¹ Ширина дислокации определяется шириной площадки в плоскости скольжения, на которой атомы выше и ниже этой плоскости отклоняются от исходного положения более, чем на половину максимального смещения [389].

Прим. автора.

чает энергию любых нарушений, произведенных прошедшей дислокацией (см. раздел 15.3).

Наконец, если плоскости скольжения в матрице и частице непараллельны и при проникновении дислокации в частицу образуется неподвижный порог; длина диполя краевой дислокации, образованного в соответствии со схемой, показанной на рис. 115, должна при этом увеличиться на одно межатомное расстояние. Неподвижный порог возникнет в том случае, если дислокация не чисто краевая. Энергия диполя, образующегося при перемещении дислокации на расстояние b , равна примерно $\frac{Gb^3}{2} \cos^2 \alpha$,

где α — угол между линией скользящей дислокации и вектором Бюргерса. Эта величина незначительно зависит от толщины частиц. Если суммировать все эффекты и пренебречь присутствием полей напряжений частиц в матрице, приложенное напряжение, необходимое для прохождения дислокации сквозь частицу, выражается уравнением

$$\tau b^2 \bar{d} = \gamma_p \bar{l} b + (\bar{b} n) b \gamma_s + \frac{Gb^3}{2} \cos^2 \alpha. \quad (15.12)$$

Все слагаемые данного уравнения должны быть оценены для каждого типа частиц отдельно. При этом можно сделать следующие общие замечания. Для частиц большой толщины наиболее важным всегда будет первое слагаемое. Второе слагаемое правой части выражения (15.12) показывает, что сопротивление движению дислокаций должно зависеть от ориентации частиц. И, наконец, последний член характеризует ориентацию дислокации в матрице относительно вектора Бюргерса.

Вильямс [371] пытался оценить величину γ_p в уравнении (15.8) на основе предположения о том, что в сплавах Al — Ag обогащенные серебром когерентные частицы Ag_3Al имеют упорядоченное строение, образуя сверхструктуру типа AB_3 . Он принял, что критическая температура разупорядочения равна 190°C и из соотношения, предложенного в работе [377] для $\Delta E = \frac{RT_c}{2,18}$ (здесь T_c — температура упорядочения), получил значение энергии упорядочения $\Delta E = 1,77 \text{ кдж/моль}$ (423 кал/моль). Тогда γ_p можно представить как

$$\gamma_p = \frac{8S^2 \Delta E}{3 \sqrt{3} a^2 N},$$

где S — параметр, характеризующий дальний порядок; N — число Авогадро; a — параметр кристаллической решетки.

Пользуясь этой формулой, Вильямс [371] получил значение $\gamma_p = 135 \cdot 10^{-3} \text{ дж/м}^2$ (135 эрг/см^2) при $S = 0,7$. Но он, очевидно, допустил арифметическую ошибку — правильное значение равно для γ_p $13,9 \cdot 10^{-3} \text{ дж/м}^2$ ($13,9 \text{ эрг/см}^2$).

Келли и Файн [368] и Келли [372] пытались оценить величину γ_s в уравнениях (15.9), (15.11) и (15.12), связанную с изменением площади поверхности раздела частица — матрица при сдвиге внутри частицы на одно межатомное расстояние. Они рассматривали зоны Гинье — Престона в сплавах Al — Cu и Al — Ag. Для указанных выделений теплота образования зон из раствора, т. е. теплота обратного растворения, известна по данным калориметрических измерений. В сплаве Al — Ag, содержащем 6% Ag, условная теплота обратного растворения, в действительности теплота перехода $\eta \rightarrow \epsilon$ (см. 15.1), равна $437 \cdot 10^7$ кдж/кг (1,04 кал/г) [378].

На основании результатов ранних рентгеновских исследований сплава Герольдом [215] можно заключить, что при обратном растворении из обогащенных зон выделяется 10% полного количества атомов серебра. Обнаружено, что значение ΔE (теплота обратного растворения на атом серебра) в случае сплавов равно $0,38 \cdot 10^{-19}$ дж (0,24 эв). Так как атом, расположенный на поверхности зоны, можно считать погруженным в зону на $1/2$ своего объема, то значение энергии поверхности раздела матрица — зона может быть принято равным приблизительно $\Delta E/2$. Когда дислокация пересекает зону, площадь поверхности раздела увеличивается, как показано на рис. 116. Значение γ_s , входящее в уравнения (15.9) и (15.11), равно примерно $\Delta E/2A$, где A — площадь сечения атома в плоскости скольжения. Келли [372] принял

$$\gamma_s \approx \frac{\Delta E}{3b^2},$$

где b — расстояние между ближайшими соседями. В этом выражении вместо $2A$ использована величина $3b^2$, так как площадь поверхности раздела матрица — зона, образующейся при перемещении дислокации на расстояние b , зависит от ширины дислокации и угла между линией дислокации и вектором Бюргерса. Величина A будет определять верхний предел значений γ_s .

Полученное расчетным путем значение γ_s составляет $15,0 \cdot 10^{-3}$ дж/м² (150 эрг/см²). В случае Al — Cu-сплавов, содержащих зоны Гинье — Престона, аналогичным методом получено γ_s в пределах от 0,08 до 0,2 дж/м² (от 80 до 20 эрг/см²) в зависимости от полученных значений теплоты растворения выделений [302, 368]. Они представляют величины энергии на единицу площади антифазной доменной границы, образующейся при скольжении в упорядоченных структурах; указанная энергия оценивается в пределах 0,05—0,07 дж/м² (50—70 эрг/см²) [379, 380]. Величина энергии поверхности раздела, образующейся при пересечении дислокациями областей с ближним порядком в твердых растворах, определена Фишером [369] как 0,01 дж/м² (10 эрг/см²) для α -латуни; Флинн [381] также получил близкое к этому значение.

Можно оценить часть γ_s , обусловленную только созданием на

поверхности раздела дислокаций типа, предложенного Флейшером [374] (см. рис. 114). Если определение физического смысла таких дислокаций, данное Флейшером, соответствует действительности, их энергия на единицу длины равна примерно

$$\frac{G |b_p - b_m|^2}{4\pi(1 - \nu)} \ln R/r_0.$$

Предположим, что R равно диаметру выделения и допустим, что на поверхности раздела образуется дислокация длиной b , когда дислокация, показанная на рис. 117, перемещается на расстояние b . Возникновение дислокаций на поверхности раздела вносит максимальный вклад в величину γ_s , примерно равный $0,6Gb \left| \frac{\Delta b}{b} \right|^2$, где $\Delta b = |b_m - b_p|$. Для случая частиц второй фа-

зы в меди и алюминии при $\frac{\Delta b}{b} = 0,01$ вклад этой составляющей в величину γ_s составляет всего от 1 до 3 эрг/см². Это значительно меньше, чем оценка энергии некогерентной границы, предложенная Бруксом [111] (раздел 2). Согласно модели Флейшера, только при значениях $\Delta b/b$ порядка 0,1 величина этой составляющей сравнима с тем вкладом в величину γ_s , который обусловлен изменениями в природе ближайших соседей и рассчитан Келли и Файном [368].

Любая теория, которая пытается идентифицировать напряжение течения дисперсионно упрочняемого сплава с напряжением, необходимым для прохождения первых дислокаций через препятствия, может быть применима только тогда, когда размер частиц гораздо больше ширины дислокации. Кроме того, предполагается, что никакое взаимодействие ближнего порядка между частицей и движущейся дислокацией, пересекающей ее, не может контролировать величину начального напряжения течения, если расстояния между частицами достаточно велики, чтобы дислокации проходили между ними (соответствующие условия рассмотрены в разделе 18). Обнаружено, что в случае сферических частиц дислокации будут вначале распространяться между частицами, не сдвигая их, если

$$r_i \geq \frac{2Gb^2}{\pi\gamma}.$$

Принимая $\gamma = 0,1$ Дж/м² (100 эрг/см²), можно на основе указанного соотношения прийти к заключению, что не следует ожидать среза частиц с диаметром, превышающим примерно 400 Å в алюминии и 500 Å в меди, первой дислокацией, проходящей в плоскости скольжения. Следовательно, при таких и еще больших размерах частиц напряжение течения должно определяться расстоянием между частицами в соответствии с формулировкой Орована (см. раздел 15.6). Мы вернемся к этому еще раз в разделе 18.

15.6. Недеформирующиеся частицы

Рассмотрим теперь две теории, привлекаемые для объяснения предела текучести материалов, содержащих частицы, которые не срезаются первыми дислокациями, проходящими в плоскости скольжения.

Еще до открытия источника Франка—Рида [382] Орован [364] указывал, что для прохождения дислокаций между препятствиями в мягкой и вязкой матрице, которая содержит жесткие частицы второй фазы, пересекающие плоскости скольжения дислокаций, потребуется дополнительное напряжение. Если напряжение достаточно велико для того, чтобы дислокационные линии выгибались в виде полуокружности между частицами, дислокации

могут проходить между частицами, оставляя на них концентрические дислокационные петли, как показано на рис. 119. Для того чтобы частицы и окружающая их матрица могли выдерживать возникающие при этом напряжения, необходима дополнительная составляющая напряжения течения сплава

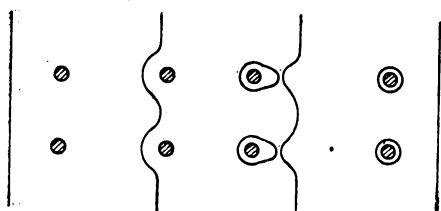


Рис. 119. Концентрические петли дислокации вокруг частиц, пересекающих плоскость скольжения, которые остаются в результате перемещения дислокации слева направо [385]

$$\tau = \frac{T}{bd/2}, \quad (15.13)$$

где T — соответствующее линейное натяжение дислокации;
 d — среднее расстояние между частицами выделений.

Если τ велико по сравнению с начальным пределом текучести матрицы и, кроме того, частицы способны выдерживать напряжение, возникающее при образовании петель вокруг них, начальное напряжение течения будет определяться вышеуказанным критерием. На первое из этих условий ясно указывал Орован, а второе подразумевается в приведенной им аргументации. Орован предположил, что начальное напряжение течения перестаренного сплава, содержащего небольшие равномерно распределенные кристаллы второй фазы, некогерентные с матрицей, должно быть представлено как

$$\tau = \tau_s + \frac{T}{bd/2}. \quad (15.14)$$

Очевидно, что выражение (15.14) будет справедливо только в том случае, если расстояние d между частицами таково, что перед непосредственным соприкосновением дислокаций с частицами второй фазы дислокации в матрице перемещаются на незначительное расстояние. В противном случае будет происходить

деформационное упрочнение матрицы, прежде чем средняя дислокация продвинется достаточно далеко от источника для встречи с частицей выделения. Это, возможно, обуславливает наличие дислокационных взаимодействий, которые безусловно будут видоизменять прохождение дислокаций между некогерентными частицами.

Ясно, что двухфазные сплавы, содержащие жесткую фазу в значительно более мягкой матрице, всегда обнаруживают высокую начальную скорость деформационного упрочнения. Это указывает на то, что невозможно проверить справедливость критерия Орована только по измерениям твердости, которые дают значение предела текучести материала после значительной пластической деформации.

Для количественной проверки критерия Орована линейное натяжение T должно быть оценено с большей точностью, чем по порядку величины. Наиболее исчерпывающая трактовка величины линейного натяжения дислокации для упруго изотропных твердых тел дана в работе Набарро [383]. Он показал, что энергия на единицу длины прямолинейной краевой дислокации в цилиндре радиуса R может быть представлена выражением

$$T_E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left\{ \ln \frac{R}{2\xi} + 1 - \frac{1}{2} \right\}.$$

Логарифмический член этого выражения определяется чисто упругими искажениями, постоянная, равная единице, — энергией несоответствия (энергией ядра), вычисленной по модели Пайерлса — Набарро для простого кубического кристалла, а постоянная $1/2$ учитывает поле напряжений, которое приводит к уменьшению напряжений на поверхности цилиндра до нуля. Для винтовой дислокации $(1-\nu)$, где ν — коэффициент Пуассона, можно заменить единицей; $\xi = \frac{a}{2(1-\nu)}$,

где a — параметр решетки. Тогда для энергии на единицу длины круговой петли имеем [383]

$$T_C = \frac{Gb^2}{4\pi} \Phi \ln \frac{R}{2\varepsilon},$$

где $\Phi = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1-\nu} \right)$ — средняя величина для краевой и винтовой дислокаций, а $\varepsilon = 2 \cdot \frac{\xi}{e}$. Так как не существует определенной оценки энергии на единицу длины полукруглой петли,

то, по-видимому, лучше всего принять ее как величину линейного натяжения дислокации

$$T = \frac{Gb^2}{4\pi} \Phi \ln \frac{d}{2b},$$

где d — среднее расстояние между частицами. Если размер частиц сравним с расстоянием между ними, уравнение (15.14) дол-

жно быть скорректировано, так как при этом уменьшается средняя длина свободного пробега дислокаций между частицами.

Окончательно критерий Орована для начального предела текучести должен быть представлен как

$$\tau = \tau_s + \frac{Gb}{4\pi} \Phi \ln \left\{ \frac{d-2r}{2b} \right\} \frac{1}{(d-2r)^{1/2}}. \quad (15.15)$$

Другая теория о начальном пределе текучести матрицы, содержащей прочные частицы второй фазы, развита Анселлем и Ленелем [384]. Они предположили, что пластическая деформация, связанная с прохождением петель дислокаций между дисперсными частицами по способу, рассмотренному Ороvanом, не существенна, и заметное пластическое течение будет возникать только при разрушении частиц второй фазы. При перемещении дислокаций от источника на расстояние, превышающее расстояние между частицами, вокруг частиц должны оставаться дислокационные петли. Напряжение, создаваемое на частице этими петлями, определяется теорией Фишера, Харта и Прая [385] (раздел 17).

Если в серии, порожденной источником, имеется n дислокаций, напряжение на ведущую дислокацию будет равно $n\tau$, где τ — приложенное напряжение. Поэтому статическое равновесие серии прямых дислокаций у ряда дискретных частиц второй фазы невозможно, поскольку при

$$n\tau < \frac{\alpha Gb}{R},$$

где $2R$ — среднее расстояние между частицами в плоскости скольжения, ведущая дислокация серии будет выгибаться и проходить между частицами. Анселл и Ленел [384] определили критическую величину:

$$n = \frac{2R\tau}{Gb}.$$

Поэтому должно быть

$$\frac{n^2 Gb}{2R} < \frac{\alpha Gb}{R}$$

или

$$n^2 < 2\alpha.$$

Так как α равно примерно $1/2$, неравенство может выполняться только при $n = 1$, т. е. серия принимает вид одиночной петли вокруг частицы, так же как в теории Фишера, Харта и Прая [385].

Если вокруг частиц возникли петли дислокаций, то напряжение, действующее на частицу, обратно пропорционально среднему диаметру петель в плоскости скольжения [385] и прямо пропорционально количеству петель вокруг каждой частицы. Поэтому дальнейшим допущением является необходимость относить

приложенное напряжение к среднему количеству петель. Анселл [386] предполагает, что количество петель зависит от приложенного напряжения, т. е.

$$n = \frac{2(2R - 2r)\tau}{Gb}, \quad (15.16)$$

и что частицы претерпевают сдвиг или разрушаются, когда действующее напряжение, определяемое параметром nab/r , достигает значения G'/c , где G' — упругий модуль частицы и c — постоянная, равная приблизительно 30.

Решение уравнения (15.16) относительно τ дает

$$\tau = \frac{G'}{4c} \frac{r}{(R - r)}. \quad (15.17)$$

Так как для сферических частиц $r/R = \frac{f^{1/3}}{0,82}$, где f — объемная доля частиц, уравнение (15.17) может быть представлено как

$$\tau = \frac{G'}{4c} \frac{f^{1/3}}{(0,82 - f^{1/3})}.$$

Это уравнение показывает, что напряжение течения не зависит от размера частиц и расстояния между ними. Окончательный анализ теории Анселла и Ленеля [384, 386] приводит к выводу, что предел текучести дисперсионно упрочненного материала должен подчиняться соотношению

$$\tau = \tau_s + \frac{G'}{4c} \frac{f^{1/3}}{(0,82 - f^{1/3})}, \quad (15.18)$$

где τ_s — предел текучести матрицы без дисперсных частиц.

Выражение (15.16) для приложенного напряжения, отнесенного к среднему количеству петель вокруг частицы, может быть и не справедливо, так как это выражение выведено на основе двухмерной модели единичной дислокационной петли в кристалле [387]. Оно не обязательно должно выполняться и в случае, когда на каждой из частиц имеются серии из многочисленных близко расположенных петель дислокаций. Другим противоречием является то, что в модели Анселла и Ленеля допускается, что образование серий дислокационных петель вокруг частицы не приводит к заметной пластической деформации, которая наблюдается при исчезновении этих петель в момент сдвига частицы. С этим трудно согласиться, так как дислокация, распространяющаяся между частицами, снимает напряжения в плоскости скольжения на площади примерно R^2 , тогда как захлопывание петли, окружающей частицы, приводит к релаксации напряжений на площади r^2 , а в большинстве дисперсионно твердеющих сплавов $R^2 \gg r^2$. Для того чтобы обойти это за-

труднение, Анселл и Ленель предполагают, что, помимо жестких частиц, в материале присутствуют и другие препятствия движению дислокации, причем эти препятствия преодолеваются в момент сдвига или разрушения частиц. Природа этих частиц специально в теории не рассматривается. Таким образом, в приведенной выше теории имеются существенные противоречия; кроме того, в разделе 14 было показано, что нет экспериментальных доказательств сдвига частиц при достижении предела текучести.

Возможно, что в некоторых дисперсионно твердеющих сплавах, в которых жесткие частицы имеют особую, например, иглообразную форму, не будет возникать течения до момента разрушения частиц второй фазы, что вызвано изменением предела текучести матрицы под воздействием сил трения, препятствующих сдвигу по поверхности раздела частица — матрица¹. Однако вызывает сомнение, можно ли рассматривать этот случай, используя понятие о сериях дислокаций в матрице, приводящих к разрушению частиц второй фазы.

15.7. Температурная зависимость предела текучести

Приведенные выше теории о напряжении течения в сплавах, упрочненных выделениями второй фазы, и двухфазных сплавах не рассматривают зависимости его от температуры. Эту зависи-

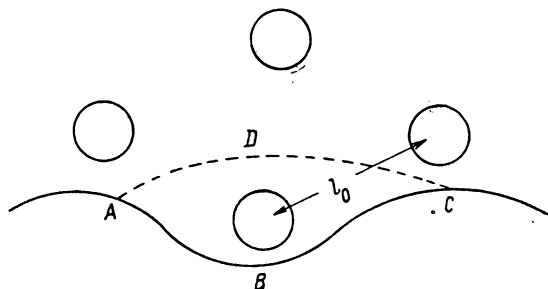


Рис. 120. Перемещение сегмента дислокации ABC в положение ADC под действием приложенного напряжения; l_0 — среднее расстояние между частицами в плоскости скольжения

мость необходимо выяснить, так как большинство измерений напряжения течения проводили при температурах значительно выше абсолютного нуля. Мотт и Набарро [362] дали трактовку температурной зависимости напряжения течения сплавов, упрочненных внутренними искажениями определенного типа.

Элементарный акт скольжения дислокации показан на рис. 120. Отрезок дислокации l_0 перемещается на расстояние

¹ Cottrell A. H. Private communication.

примерно l_0 , где l_0 — среднее расстояние между частицами. Тогда дислокация должна преодолеть потенциальный барьер высотой

$$U_0 = \int \tau_i(x) b l_0 dx.$$

Принимая $\tau_i = \tau_0 \cos \frac{2\pi x}{l_0}$, имеем

$$U_0 = \int_{-l_0/4}^{+l_0/4} \tau_0 \cos \frac{2\pi x}{l_0} b l_0 dx = \frac{\tau_0 b l_0^2}{\pi}.$$

Мотт и Набарро отождествляют напряжение течения со средним внутренним напряжением, т. е. в этом случае $\tau = 2\tau_0/\pi$. Следовательно,

$$U_0 = \frac{\tau b l_0^2}{2}, \quad (15.19)$$

где τ — экспериментально определяемое напряжение течения при 0°K и l_0 — расстояние между препятствиями, пересекающими плоскость скольжения. Значение U в действительности очень велико, например для $l_0 \approx 100b$ и $\tau \approx b/200$

$$U_0 = \frac{Gb^3}{200} \times 10^4.$$

Так как для большинства металлов $Gb^3 \approx 5 \text{ эв}$, то $U_0 \approx 250 \text{ эв}$, что значительно больше, чем может быть получено от термических флуктуаций. Это означает, что течение не возникнет до тех пор, пока не будет достигнуто приложенное напряжение, равное примерно напряжению скольжения дислокаций в отсутствие термической активации. Поэтому напряжение течения не должно значительно зависеть от температуры. Такой характер температурной зависимости показывают Мотт и Набарро [362].

Под действием приложенного напряжения сегмент дислокации l_0 испытывает полную силу

$$\left[\tau_0 \cos \frac{2\pi x}{l_0} - \tau \right] b l_0,$$

и равновесное положение дислокации в точке x_0 может быть представлено выражением

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \cos \frac{2\pi x_0}{l_0}.$$

Так как τ должно быть равно примерно τ_0 , то

$$x_0 = \pm \frac{l_0 \sqrt{2}}{2\pi} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1/2}, \quad (15.20)$$

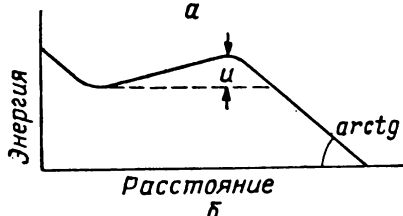
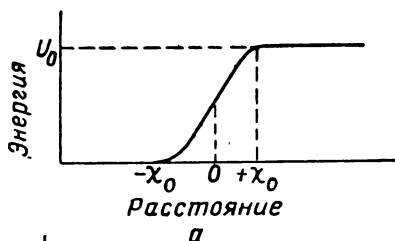
а энергия активации

$$U(\tau) = \int_{-x_0}^{+x_0} \left[\tau_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{l_0}\right) - \tau \right] b l_0 dx.$$

Интегрируя и имея в виду, что отношение x_0/l_0 мало, получаем

$$U(\tau) = 2x_0 b l_0 (\tau_0 - \tau). \quad (15.21)$$

Подставляя значение x_0 в уравнение (15.21), получим:



$$U(\tau) = \frac{b l_0^2 \tau_0}{\pi} \sqrt{2} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{3/2}.$$

Выше было показано, что в отсутствие приложенного напряжения потенциальный барьер, который должен быть преодолен дислокацией, равен $U_0 = \tau_0 b l_0^2 / \pi$, следовательно,

$$U(\tau) = U_0 \sqrt{2} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{3/2}. \quad (15.22)$$

Рис. 121. Энергетический профиль дислокации, пересекающей препятствие:

а — приложенное напряжение равно нулю; б — в присутствии приложенного напряжения

потенциала с расстоянием. Вышеизложенное подтверждается анализом Зеегера¹, выполненным им вслед за работой Мотта [388].

Рассмотрим дислокацию, лежащую в плоскости скольжения и встречающую препятствия, расположенные на расстоянии l_0 вдоль линии дислокации. Если дислокация пересекает одно из препятствий, то энергия системы возрастает. Зависимость потенциальной энергии от расстояния можно представить графически (рис. 121, а); видно, что энергия системы возрастает на величину U_0 , если дислокация пересекает одно из препятствий при отсутствии внешнего напряжения. Как указывал Мотт, препятствие может иметь любую форму и поэтому энергия является

Мотт [388] отмечает, что это выражение является обобщенным и применимо к любому барьеру с крутым энергетическим профилем при монотонном изменении

¹ Seeger A. Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy A (CONF) 15 (P) 989; 1958.

монотонной функцией смещения дислокации. Этому положению соответствует выражение

$$U(x) = U_0 \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \exp x/x_0} \right\}.$$

Если дислокация движется под действием приложенного напряжения τ , то изменение энергии от расстояния можно представить графиком, показанным на рис. 121, б. Тогда, учитывая действие приложенного напряжения, данная функциональная зависимость может быть выражена как

$$U(x) = U_0 \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \exp x/x_0} \right\} - bl_0 \tau x.$$

Потенциальный барьер уменьшается до величины

$$U = U(x_2) - U(x_1),$$

где x_2 и x_1 являются корнями уравнения

$$\frac{dU}{dx} = 0.$$

Далее получаем

$$U = U_0 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1/2} - bl_0 x_0 \tau \ln \left\{ \frac{1 + \frac{(1 - \tau/\tau_0)^{1/2}}{1 - 1/2 \tau/\tau_0}}{1 - \frac{(1 - \tau/\tau_0)^{1/2}}{1 - 1/2 \tau/\tau_0}} \right\}, \quad (15.23)$$

где $\tau_0 = \frac{U}{4bl_0 x_0}$. Величина τ представляет собой напряжение, которое должно быть приложено для уменьшения потенциального барьера до нуля.

Из выражения (15.23) вытекают два важных следствия:

1. Если $\tau \ll \tau_0$, то

$$U = U_0 - 4bl_0 x_0 \tau. \quad (15.24)$$

2. Если τ того же порядка, что и τ_0 , то

$$U = U_0 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{3/2}. \quad (15.25)$$

Уравнение (15.24) представлено в форме, часто используемой при обсуждении зависимости напряжения течения чистых металлов от температуры [390, 391]. В данном случае эта зависимость велика, а обуславливающие ее потенциальные барьеры узкие и значительно отстоят один от другого. Уравнение (15.25) по форме совпадает с (15.22) и должно быть использовано при анализе температурной зависимости напряжения течения в тех случаях, когда она мала и, следовательно, термические флуктуации незначительны. Как указывает Мотт, степенной закон $3/2$

возникает как следствие уменьшения барьера на величину, пропорциональную $\left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right)$, при $\tau \approx \tau_0$, что видно из уравнения (15.20). Напротив, уравнение (15.24) не учитывает зависимость ширины барьера от напряжения.

Методика расчета (по данным измерений напряжения течения) зависимости энергии, необходимой для пересечения дислокацией препятствия или для преодоления противоположного¹ по знаку внутреннего напряжения, в функции величины напряжения, предложена Зеегером [390].

Представим скорость деформации $\dot{\epsilon}$, как

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp[-U(\tau)/kT], \quad (15.26)$$

где $\dot{\epsilon}_0 = NAbv_0$; N — число точек встречи дислокации с препятствиями в единице объема; A — площадь в плоскости скольжения, которую проходит дислокация за один акт активации; b — вектор Бюргерса и v — частота колебаний дислокации у препятствия. Тогда $U(\tau)$ — энергия активации, необходимая для преодоления дислокацией внутреннего препятствия. Величина U идентифицируется с выражением, представленным уравнением (15.24) или (15.25). Подставляя значение U из уравнения (15.24) в (15.26), получим

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp-(U_0 - v\tau)/kT$$

или

$$\tau = \frac{U_0 - kT \ln \dot{\epsilon}_0 / \dot{\epsilon}}{v}, \quad (15.27)$$

где $v = 4bl_0x_0$ обычно называется активационным объемом.

Подставляя значение U из уравнения (15.25) в (15.26), имеем

$$\tau = \frac{U_0}{v} \left\{ 1 - \left[\frac{kT}{U_0} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right]^{2/3} \right\}. \quad (15.28)$$

Полученные выражения могут быть использованы для анализа зависимости напряжения течения сплавов, содержащих когерентные частицы, от температуры или скорости деформации. Уравнение (15.27) используют, если препятствия узкие и зависимость напряжения течения от температуры велика, а уравнение (15.28), когда температурная зависимость напряжения течения незначительная. Уравнение (15.28) более точно и находит широкое применение. Оно учитывает также зависимость ширины препятствия от напряжения. Однако Фридель [392] отмечал, что, так как рассматривается гибкая дислокация, то необходимо учитывать зависимость от напряжения величины l_0 .

¹ Напряжения, противодействующего движению дислокации. *Прим. ред.*

отображающей расстояние между препятствиями в плоскости скольжения. Это вызвано тем, что с увеличением напряжения дислокация будет сильнее изгибаться между препятствиями и поэтому вероятность ее встречи с другими препятствиями будет возрастать. Можно вывести более точную зависимость [392, 393], но, по мнению авторов настоящей работы, не известно, будут ли в этом случае экспериментальные результаты более точно совпадать с теоретическими, или же для сравнения с экспериментом вполне достаточно использовать уравнение (15.26), а не (15.27) или (15.28).

При увеличении расстояния между препятствиями, напряжение течения может определяться напряжением, необходимым для прохождения дислокации между ними. Температурная зависимость этого процесса рассмотрена Орованом [393]. Установлено, что для частиц с диаметром, превышающим несколько межатомных расстояний, не наблюдается иной температурной зависимости, кроме определяемой изменением модулей упругости.

16. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИЙ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ

В этом разделе будет подробно рассмотрено, насколько теоретические положения, выдвинутые в разделе 15, могут быть использованы для количественного описания начального напряжения текучести сплавов, содержащих частицы второй фазы. Когерентные частицы, обычно претерпевающие сдвиг при малых деформациях, (см. раздел 16.1) и некогерентные частицы (раздел 16.2) удобно рассматривать отдельно. Теоретическую модель предела текучести металлов, содержащих жесткие некогерентные частицы внутри зерен, можно проверить, применяя критерий Орована [364]. Но его нельзя использовать для сплава, упрочненного жесткими частицами, расположенными исключительно по границам зерен. В дисперсионно твердеющих сплавах жесткие частицы равномерно распределены в объеме зерен. Возможность применения критерия Орована будет рассмотрено ниже, в разделе 16.2.

Структура выделений в состаренном пересыщенном твердом растворе резко различная в зависимости от расположения частицы на границе или в теле зерна (см. раздел 4.5). Это может привести к существенному различию в механических свойствах поли- и монокристаллов. Достаточно одного примера. Монокристаллы сплава $Al + 6\% Ag$, отожженные в течение 8 ч при $160^\circ C$, обладают высокой прочностью [приведенное критическое напряжение сдвига равно примерно $78,4 \text{ Мн/м}^2$ (8 кг/мм^2)] и большой пластичностью [305]. Поликристаллы того же материала, отожженные в идентичных условиях, оказываются очень хрупкими [271]. Различие в структуре частиц, выделившихся на границах или внутри зерен, и последующие неравномерные изменения размера частиц и расстояния между ними в этих двух областях делают поликристаллы неподходящим объектом для экспериментального исследования теорий прочности, так как образцы при разрыве не обнаруживают постоянства механических свойств.

Поэтому для проверки теорий по возможности нужно пользоваться данными, полученными на монокристаллах, так как в последних распределение по образцу препятствий (тормозящих движение дислокаций) более равномерное, чем в поликристаллах. Однако распределение данных препятствий в монокристаллах обязательно однородно (см. раздел 4.4). В действительности это не так, и в сплавах, содержащих зоны Гинье—Престона, часто наблюдается выделение промежуточных фаз на дислокациях. Допустим, однако, что состаренные сплавы деформируются гомогенно при напряжении, равном пределу текучести (или нижнему пределу текучести, если обнаруживается резкий предел текучести). Такое допущение, по-видимому, выполняется, так как объемная доля промежуточных выделений в упрочненном зонами сплаве мала.

Для экспериментальной проверки теорий необходимо предположить, что расчетная внешняя сила, необходимая для перемещения дислокаций в кристалле на расстояние, сравнимое с расстоянием между частицами, может быть идентифицирована (отождествлена) с измеренным пределом текучести. Справедливость этого допущения частично подтверждается экспериментами Штейна и Лоу [394], которые на сплаве Fe + 6,27% Si обнаружили аналогию в температурной зависимости напряжения, соответствующего 0,3%-ной деформации, и напряжения, необходимого для перемещения с постоянной скоростью дислокаций, уже имеющихся в данном сплаве. Отмеченную аналогию наблюдали для двух различных скоростей движения дислокаций. Поэтому макроскопический предел текучести определяется напряжением перемещения дислокаций, а не напряжением, необходимым для введения дислокаций в кристалл. Тогда можно считать, что при обычном испытании на растяжение с принятой скоростью деформации измеренный предел текучести можно отождествить с расчетным теоретическим напряжением. Исключение, возможно, составляет случай, когда наблюдается ярко выраженный верхний предел текучести и существенным становится влияние концентрации напряжений.

На ранних стадиях старения закаленного пересыщенного твердого раствора вакансии группируются, приводя к увеличению плотности дислокаций (см. раздел 4.2). Но этим нельзя объяснить увеличение предела текучести, сопровождающее процесс старения, так как предел текучести в дисперсионно твердеющих сплавах после старения значительно выше, чем в закаленных и состаренных чистых металлах, хотя количество вакансий и, следовательно, плотность дислокаций почти одинаковы. Также невозможно понять эффект перестаривания на основе модели, связывающей большую часть прироста напряжения текучести при старении с увеличением плотности дислокаций, так как последняя меняется только на начальных стадиях старения. Однако увеличение плотности дислокаций в результа-

те группировки вакансий может все же давать небольшой вклад в предел текучести, которым при теоретическом рассмотрении предела текучести дисперсионно твердеющих сплавов до сих пор пренебрегали.

16.1. Сплавы с когерентными выделениями

Алюминий — медь. Для этой системы получено большое количество экспериментальных данных (раздел 12). Сплавы с 1,8% Cu, содержащие зоны Гинье—Престона, имеют приведенное критическое напряжение сдвига при 0° K, равное 137 Мн/м²

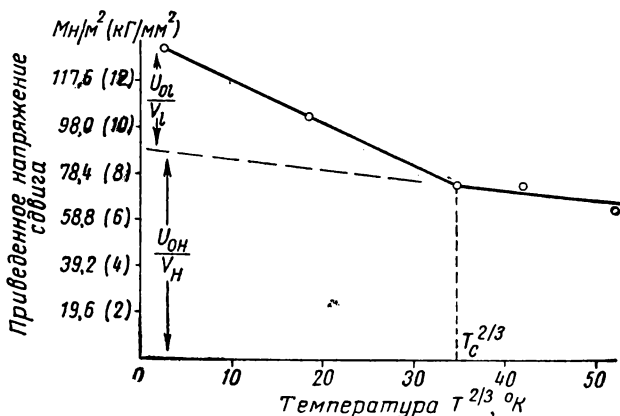


Рис. 122. Зависимость приведенного критического напряжения сдвига от температуры, подчиняющаяся степенному закону (показатель степени $2/3$), для кристаллов сплава Al + 1,7% Cu, состаренных до образования зон Гинье—Престона [302]; указаны также величины, использованные в тексте при интерпретации температурной зависимости

(14 кг/мм²), что приближается к значению $G/200$, причем величина приведенного критического напряжения сдвига значительно зависит от температуры (рис. 122). Расстояние между центрами соседних частиц выделений в плоскости скольжения равно 150 Å. Частицы имеют пластинчатую форму. Радиус кривизны, до которого должны изгибаться дислокации, чтобы обойти эти препятствия, значительно меньше расстояния между частицами. Минимальный радиус кривизны, до которого дислокации могут быть изогнуты приложенным напряжением, равен примерно 300 Å и, следовательно, нужно ожидать, что дислокации при движении непосредственно пересекают зоны [368].

Мотт и Набарро определяют величину приведенного критического напряжения сдвига как

$$\tau = 2Gcf, \quad (16.1)$$

где произведение ϵf может быть вычислено по изменению параметра решетки алюминия при добавлении меди, как это указывал Набарро [365].

Принимая количественные значения для ϵ и f по Пирсону [144], находим для добавки 1,8% Си произведение $\epsilon f = 2,16 \cdot 10^{-3}$. С другой стороны, Дью-Хьюгс и Робертсон получили значение f (объемная доля зон в материале) из гипотетической фазовой диаграммы, приведенной в работе Битона и Ролейсона [119] (раздел 9). Для кристаллов, состаренных в течение 2 суток при 130°C , они получили $f = 0,01$ и $\epsilon f = 10^{-3}$.

При $G = 2,5 \cdot 10^{11}$ эти две количественные оценки дают значения напряжений течения по уравнению (16.1) соответственно $10,6 \text{ Мн/м}^2$ ($10,8 \text{ кг/мм}^2$) и $4,9 \text{ Мн/м}^2$ (5 кг/мм^2).

Дью-Хьюгс и Робертсон [283] указывают, что для правильной оценки этих величин необходимо также учитывать влияние твердого раствора, если $f = 0,01$. Это дает для рассматриваемого случая дополнительный вклад в величину напряжения течения, равный примерно 29 Мн/м^2 (3 кг/мм^2) при 0°K . Приведенные значения незначительно (не более чем в 2 раза) отличаются от наблюдаемых величин. Однако значения расстояний между частицами и величины напряжений течения находятся вне пределов применимости уравнения Мотта и Набарро (16.1), что отмечают сами авторы [362]. Кроме того, зоны не являются сферическими, а представляют собой тонкие диски. Можно использовать указанное выше (см. раздел 15.2) приближение и заменить поле напряжений зоны полем вокруг кольца краевой дислокации. По данным Герольда [111], полученным в результате рентгеноструктурного исследования искажений вокруг зоны, величина отрезка, замыкающего контур Бюргерса, равна $0,404 \cdot 10^{-8} \text{ см}$; применяя далее уравнение (15.5) и оценив среднее свободное расстояние пробега между частицами в 70 \AA (см. рис. 20), получаем $\tau \approx 29 \text{ Мн/м}^2$ (3 кг/мм^2), что значительно меньше величины, получаемой по теории Мотта и Набарро. Подобную оценку также сделал Флейшер [395]. На основании этой довольно грубой оценки можно сделать вывод, что когерентные напряжения не определяют полной величины напряжения течения.

Бирн с сотрудниками [302] экспериментально определили температурную зависимость приведенного критического напряжения сдвига и зависимость напряжения течения от скорости деформации в интервале температур $4,2\text{—}373^\circ \text{K}$. Мацуура и Кода также исследовали температурную зависимость приведенного критического напряжения сдвига. Их результаты хорошо согласуются с данными работы [302]. При температурах $< 150^\circ \text{K}$ в соответствии с уравнением (15.28) наблюдается прямолинейная зависимость приведенного критического напряжения сдвига от величины $T^{2/3}$; при более высоких температу-

рах эта прямолинейная зависимость характеризуется большим разбросом экспериментальных данных (см. рис. 122).

Бирн с сотрудниками предположили, что напряжение трения обусловлено взаимодействием ближнего порядка дислокаций с зонами, и на этом основании предложили использовать уравнение (15.28) при вычислении приведенного критического напряжения сдвига. Однако решение в данном виде справедливо лишь при температуре $T < T_c$, где T_c определяется из уравнения (15.28)

$$T_c = \frac{U_0}{k \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right)}. \quad (16.2)$$

Поэтому указанные авторы допустили, что температурная зависимость такого типа, как это показано на рис. 122, может возникать, если имеются два типа препятствий пластическому течению. Один из них имеет значение U_0 , которое весьма велико и может быть обозначено как U_{0H} ; поэтому данный барьер должен быть эффективным при всех температурах деформирования. Препятствия другого типа обладают невысоким значением U_0 , которое может быть обозначено U_{0L} ; эти препятствия становятся неэффективными барьерами при температуре, определяемой уравнением (16.2). В данном случае температура T_c в уравнении (16.2) равна 150°K , а значение логарифмического члена равно примерно 22, откуда $U_{0L} \approx 0,42 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ($0,26 \text{ эВ}$). Значения параметров U_{0H} и U_{0L} и соответствующих активационных объемов V_H и V_L относятся отдельно к низко- и высокотемпературной ветви графика, как это показано на рис. 122.

Отношение U_0/V можно получить путем экстраполяции прямолинейных участков соответствующих кривых на температуру 0°K ; порознь значения U_0 и V могут быть вычислены дифференцированием уравнения (15.28):

$$\frac{d\tau}{dT^{2/3}} = \left(\frac{U_0}{V} \right) \left[\frac{k}{U_0} \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right) \right]^{2/3}. \quad (16.3)$$

Значение логарифмического члена определяют экспериментально. Кроме того, значения V можно получить путем измерения при различных температурах зависимости напряжения течения от скорости деформации. Дифференцируя уравнение (15.28) по скорости деформации, имеем

$$\frac{d\tau}{d \ln \dot{\epsilon}} = \frac{(kT)^{2/3} U_0^{1/3}}{3/2 \cdot V [\ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right)]^{1/3}}. \quad (16.4)$$

Для определения V снова оцениваем логарифмический член, а значение U_0 теперь известно из температурной зависимости приведенного критического напряжения сдвига. Ошибки в определении U_0 не будут значительно влиять на вычисленное значение V , так как U_0 входит в формулу с показателем степени $1/3$.

Значения параметров U_0 и V , полученные при анализе данных рис. 122, приведены на стр. 245, 246.

Дислокация, движущаяся в своей плоскости скольжения в сплаве, содержащем зоны Гинье—Престона, вследствие различной ориентации зон встречает два типа препятствий, схематически показанных на рис. 123. Наличие двух ветвей у кривой, показанной на рис. 122, Бирн с сотрудниками [302] приписали взаимодействию дислокаций с различно ориентированными зонами. Одну треть от всего количества составляют зоны, обозначенные на рис. 123 через A и ориентированные параллельно вектору Бюргерса движущейся дислокации. Они представляют собой слабый барьер, так как изменения в количестве одноименных и разноименных ближайших соседей возникают только при входе и выходе дислокации из зоны. В первом приближении здесь можно пренебречь упругим взаимодействием, так как векторы Бюргерса движущейся дислокации и зоны взаимно перпендикулярны. Наличие таких зон обуславливает вклад в напряжение течения, который сильно зависит от температуры и значителен только в низкотемпературной области.

Зоны, расположенные под углом 60° к вектору Бюргерса скользящей дислокации, обозначенные на рис. 123 через B , обеспечивают создание прочных барьеров и появление почти независимого от температуры вклада в напряжение течения, т. е. такие зоны ответственны за высокотемпературную ветвь зависимости напряжения течения, представленную на рис. 122. Ниже дана интерпретация результатов, представленных на рис. 122, для случая кристаллов сплава $Al - Cu$ (1,7% Cu), содержащих зоны Гинье—Престона. Для расчета использованы уравнения (15.28), (16.2), (16.3) и (16.4).

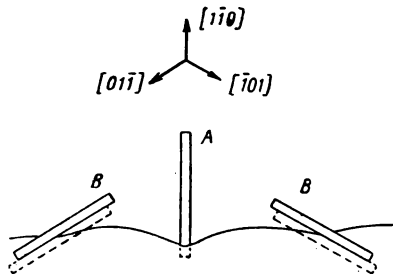


Рис. 123. Схема взаимодействия дислокации, имеющей вектор Бюргерса $a/2 [110]$, с зонами Гинье—Престона в кристаллах сплава $Al - Cu$. Зоны типа A , проектирующиеся на плоскости скольжения в направлении $[110]$, срезаются параллельно их диаметру, зоны типа B , проектирующиеся на плоскости скольжения в направлениях $[01\bar{1}]$ или $[101]$, срезаются наклонно

Из уравнения (16.2), $T_c = 150^\circ K$. . . $U_{OL} = 0,41 \cdot 10^{-19}$ Дж (0,26 эв)

Экстраполяция по данным приведенного критического напряжения сдвига к $T = 0^\circ K$ $\frac{U_{OL}}{V_L} = 48$ Мн/м² (4,9 кг/мм²)

Из уравнения (16.3), при $T < 150^\circ K$ $U_{OL} = 0,32 \cdot 10^{-19}$ Дж (0,2 эв)
 $V_L = 7 \cdot 10^{-22}$ см³

Из уравнения (16.4), при $T < 150^\circ \text{ K}$	$V_L = (4-5) \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$
Расчетное значение	$V_L = 7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$
Экстраполяция по данным приведенного критического напряжения сдвига к $T = 0^\circ \text{ K}$	$\frac{U_{OH}}{V_H} = 88 \text{ Мн/м}^2 \text{ (9 кг/мм}^2\text{)}$
Из уравнения (16.3), при $T > 150^\circ \text{ K}$	$U_{OH} = 9,6 \cdot 10^{-19} \text{ дж (6 эв)}$
	$V_H = 10^{-20} \text{ см}^3$
Из уравнения (16.4), при комнатной температуре	$V_H = 2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$
Расчетное значение	$V_H = 2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$

Значения U_0 и V приведены выше и величина V сравнивается с экспериментальным значением, оцениваемым по данным электронномикроскопического исследования распределения зон. Найдены следующие значения V : для зон типа A активационный объем будет приблизительно равен $b^2 l_0$, где l_0 — среднее расстояние между зонами, а для зон типа B величина V приблизительно равна $b l_0^2$. Значения l_0 могут быть взяты по данным Никлсона и Наттинга [5]. При этом получается вполне удовлетворительное соответствие, и температурная зависимость напряжения течения для данного сплава может рассматриваться, по-видимому, в свете теории, представленной в разделе 15.7. Однако трудность заключается в интерпретации параметра U_0 . Бирн с со-трудниками [302] попытались приблизительно оценить величину U_0 , предполагая, что она обусловлена изменением числа ближайших соседей в сплаве Al—Cu , в котором зона претерпевает сдвиг. Они использовали методику, приведенную выше (см. раздел 15.5). Найденные для U_{OL} и U_{OH} значения составляют соответственно $0,16 \cdot 10^{-19} \text{ дж (0,1 эв)}$ и $4,8 \cdot 10^{-19} \text{ дж (3,0 эв)}$, или около половины измеренного суммарного значения энергетического потенциала для обоих типов зон. Остальной вклад в U_0 эти авторы приписывают упругому взаимодействию между дислокациями и зонами.

Напряжения течения должно определяться работой, затрачиваемой на прохождение дислокаций через зоны, поэтому сама геометрическая форма зон может привести к температурной зависимости наблюдаемого типа. Работа, затрачиваемая на перемещение дислокаций через зоны, складывается из эффектов, перечисленных выше (см. разделы 15.1—15.4). Флейшер [395] попытался количественно оценить различные составляющие этой работы. Он показал, что величина вклада от когерентных искажений в напряжение течения и точность ее определения подобны ранее описанным. Однако Флейшер приписывает этой величине значение $29 \text{ Мн/м}^2 \text{ (3,0 кг/мм}^2\text{)}$ и исследует другие возможные вклады. Он указывает, что в случае зон одноатомной толщины, расположенных в плоскостях $\{100\}$ под углом 60° C к вектору

Бюргерса движущейся дислокации (тип *B* на рис. 123), единственный сдвиг для одной ориентации может приводить к созданию дополнительных связей между атомами меди, тогда как при сдвиге для другой ориентации эти связи разрушаются. На основании этого автор заключает, что только зоны, пересекающие плоскости скольжения, параллельные вектору Бюргерса скользящей дислокации (тип *A* на рис. 123), могут служить препятствием скольжению. Однако, как указывает сам Флейшер, дальнейшее скольжение в той же атомной плоскости приведет к разрыву связей во всех зонах. Флейшер [395] допускает, что изменение числа связей Cu—Cu вносит пренебрежимо малый вклад в напряжение течения. Затем он рассмотрел влияние дислокаций на поверхности раздела, образовавшихся при сдвиге зоны и обнаружил, что величина этого вклада в напряжение трения равна $6,8 \text{ Мн/м}^2$ ($0,7 \text{ кГ/мм}^2$).

Наконец, Флейшер развил теорию упрочнения кристаллов за счет разницы в модулях упругости, выделений и матрицы. Основная идея заключалась в том, что зоны обладают модулем упругости, равным модулю упругости чистой меди, который выше, чем у Al ; поэтому дислокация отталкивается всеми зонами. Он вычислил силу, действующую на дислокацию непосредственно вблизи зоны, и использовал ее при расчете напряжения течения, получив соответствующие значения между 43 Мн/м^2 ($4,4 \text{ кГ/мм}^2$) и 196 Мн/м^2 (20 кГ/мм^2). Эти значения охватывают интервал экспериментально наблюдаемых величин. Затруднение, возникающее при использовании данного расчета, заключается в выборе значения модуля, приписываемого зоне, так как последняя подвергается большому упругим деформациям; кроме того, один из размеров зоны значительно меньше, чем длина волны колебаний решетки. Вторая трудность подобна трудности, возникающей при оценке напряжения, необходимого для преодоления внутренних искажений, так как эффекты в обоих случаях являются по своей природе далекодействующими и должны быть усреднены по длине линии дислокации. Следует ожидать, что, поскольку рассматриваемое взаимодействие является взаимодействием дальнего порядка, температурная зависимость его вклада в напряжение течения должна быть незначительной. Флейшер попытался преодолеть это затруднение, допустив, что термические флуктуации способствуют проникновению дислокаций в зоны, если дислокации ориентированы в плоскости скольжения параллельно пересечению зоны с плоскостью скольжения. Это условие никогда не может выполняться одновременно для всех трех типов зон. Критика проведенного Флейшером анализа температурной зависимости напряжений течения дана в работе [396].

Аналогичная структура наблюдается в случае сплавов системы Al—Cu , содержащих Θ'' -фазу, и в сплавах той же системы, имеющих зоны Гинье—Престона. Уровни их прочности очень

близки при 0°K , а более высокая прочность сплавов с θ'' -фазой при комнатной температуре обусловлена большей толщиной зон в этом случае и, следовательно, меньшей температурной зависимостью прочности. Среднее расстояние между центрами зон в данной плоскости равно примерно 300 \AA и напряжение течения при 0°K составляет $\sim G/200$, поэтому дислокации должны проходить непосредственно через зоны. График зависимости приведенного критического скалывающего напряжения сдвига от величины $T^{2/3}$ выражается прямой, которая предсказывается либо теорией напряжения течения при пересечении¹, либо теорией Мотта—Набарро. Бирн с сотрудниками использовали метод анализа, ранее описанный для зон Гинье—Престона, и получили значения параметра $U_0 \approx 0,8 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ ($0,5 \text{ эв}$) для зон, параллельных вектору Бюргерса, и $U_0 \approx 16,02 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$ (10 эв) для зон, ориентированных под углом 60° к направлению вектора Бюргерса. Указанные значения U_0 слишком малы по сравнению с результатами количественных расчетов по теории Мотта—Набарро, в соответствии с которой эта энергия определяется непосредственно величиной напряжения течения и расстоянием между барьерами по уравнению (15.19), и ее величина получается равной сотням электронвольт. Бирн с сотрудниками считают, что основной вклад в напряжение трения обуславливается увеличением площади поверхности раздела частица — матрица и когерентными напряжениями вокруг частицы.

Для сплавов, содержащих θ' -фазу, у которых расстояние между частицами больше, чем у сплавов с θ'' -фазой, начальное напряжение течения определяется, по-видимому, соотношением Орована, т. е. начальное напряжение течения равно напряжению, необходимому для прохождения дислокаций между частицами [302]. Это условие полностью выполняется, если основным выделением является θ -фаза (см. раздел 16.2). К случаю θ' -фазы, которая частично когерентна с матрицей и характеризуется такими размерами частиц и расстояний между ними, что по порядку величины невозможно решить, будут ли дислокации пересекать или обходить частицы выделений, мы вновь вернемся в разделе 18.

Алюминий — серебро. Приведенное критическое напряжение сдвига для монокристаллов сплава алюминий — серебро было измерено в исследованиях [302, 303, 338]; прочность таких кристаллов анализировали Вильямс [371] и Келли [372]. Хесснер

¹ Любую теорию, которая описывает напряжение течения на основе работы, затраченной непосредственно на прохождение дислокаций сквозь частицы выделений, мы будем называть теорией пересечений в отличие от теорий, объясняющих напряжение течения далекодействующим взаимодействием между дислокациями и частицами. Наиболее известной из последних теорий является теория Мотта — Набарро, которую мы будем называть теорией среднего внутреннего напряжения. *Прим. авт.*

и Шрайбер [284] показали, что упрочнения не происходит, если серебро находится полностью в твердом растворе алюминия. Имеет смысл оперировать с кривыми напряжение — деформация только для кристаллов, содержащих полностью когерентные сферические зоны, тогда как в случае деформационных кривых Хесснера и Шрайбера характер выделений не ясен.

Кривые напряжение — деформация для сплава с 6% серебра при 77° К подобны кривым для чистого алюминия, но приведенное критическое напряжение сдвига при комнатной температуре

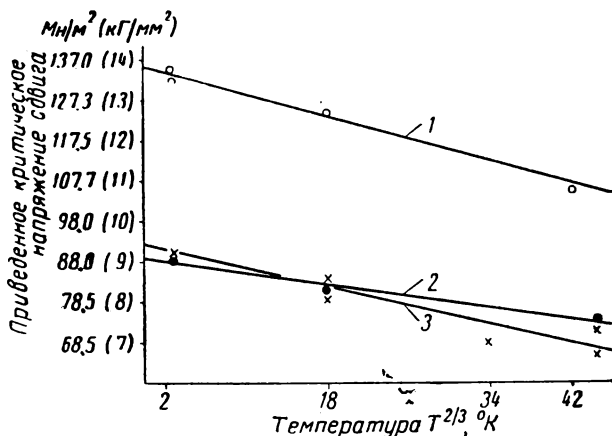


Рис. 124. Зависимость приведенного критического напряжения сдвига от температуры для кристаллов сплава Al + 1,7% Cu, состаренных до выделения θ' -фазы [302] и для кристаллов сплавов Al + 6% Ag и Al + 5,3% Zn, содержащих зоны Гинье—Престона [314]: 1 — сплав Al + 1,7% Cu, содержащий θ' -фазу (сплав состарен в течение 1000 ч при 403° К); 2 — сплав Al + 6% Ag; 3 — сплав Al + 5,3% Zn

меняется в пределах 68—98 Мн/м² (7—10 кг/мм²) в зависимости от режима старения кристаллов. Температурная зависимость напряжения течения выражена слабо (рис. 124). Линейная зависимость напряжения течения от температуры предсказывается как теорией Мотта—Набарро, так и теорией пересечения зон.

Рассматриваемая система является очень хорошим объектом для проверки применимости теории Мотта—Набарро, так как частицы выделений сферические и среднее расстояние между ними, определенное прямым методом Никлсоном и Наттингом [52], составляет примерно 300 Å. Радиус частиц равен 15—30 Å. Эксперименты по определению зависимости характеристик прочности от объемной доли выделений отсутствуют, однако Герольд [215] утверждает, что твердость рассматриваемых сплавов зависит только от объемной доли зон и не зависит от их размеров

и расстояния между зонами. Полученные им последние результаты [216, 217], по-видимому, противоречат этому.

Изменение параметра решетки алюминия при добавлении серебра исследовано Пирсоном [144]. Взяв максимальное из приведенных им значений (по верхнему пределу) и допуская, что все атомы серебра находятся в зонах, получаем на основе теории Мотта—Набарро величину напряжения течения, равную $19,6 \text{ Мн/м}^2$ ($2,0 \text{ кг/мм}^2$). Герольд [397] попытался измерить различие в параметрах решеток матрицы и обогащенных серебром когерентных выделений. Он установил, что в сплаве с 5,9% Ag эта разница соответствует величине ϵ_f в уравнении (15.4), равной $4 \cdot 10^{-4}$. Это приводит к величине приведенного критического напряжения сдвига (по теории Мотта—Набарро), равной $19,6 \text{ Мн/м}^2$ ($2,0 \text{ кг/мм}^2$). Очевидно, что одна эта теория не в состоянии объяснить упрочнение сплавов.

Имеются убедительные доказательства, что зоны в процессе деформации испытывают сдвиг (раздел 14). Келли [372] попытался объяснить прочность сплава на основе уравнения (15.11). Из теплоты обратного превращения он вычислил величину γ и получил значение, равное примерно $0,15 \text{ дж/м}^2$ (150 эрг/см^2) и расчетное напряжение течения 68 Мн/м^2 (7 кг/мм^2). Вильямс [371] использовал уравнение (15.8), его оценка величины γ_p равна $0,013 \text{ дж/м}^2$ ($13,5 \text{ эрг/см}^2$), что приводит к значению напряжения течения $4,9 \text{ Мн/м}^2$ ($0,5 \text{ кг/мм}^2$). Таким образом, при данном значении γ_p упорядочение структуры зон не может служить единственной причиной упрочнения. Из графика зависимости приведенного критического напряжения сдвига от $T^{2/3}$ (см. рис. 124) находим при 0° К отношение

$$\frac{U_0}{V} = 89 \text{ Мн/м}^2 \text{ (} 9,1 \text{ кг/мм}^2 \text{),}$$

а из наклона прямой, принимая значение логарифмического члена равным 20, определяем

$$U \approx 9,6 \cdot 10^{-19} \text{ дж (6 эв) и } V \approx 10^{-20} \text{ см}^3.$$

Величина U_0 слишком мала по сравнению с результатом расчета по теории Мотта—Набарро. Значение V близко к предполагаемому из теории пересечений: для зоны радиуса $r = 15 \text{ \AA}$ и расстояния между зонами $l = 300 \text{ \AA}$ величина V должна быть $2rbl$, т. е. $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$. Принимая значение U_0 как энергию сдвига зоны на одно межатомное расстояние, равным примерно $9,6 \cdot 10^{-19} \text{ дж (6 эв)}$, находим величину γ , т. е. $U_0/\pi r^2$, составляющую приблизительно $0,1 \text{ дж/м}^2$ (100 эрг/см^2).

Результаты анализа показывают достаточно хорошее совпадение с экспериментом. Можно заключить, что напряжение течения является напряжением, необходимым для прохождения дислокаций сквозь зоны.

Алюминий — цинк. Приведенное критическое напряжение сдвига монокристаллов алюминия, содержащего цинк, изучено Дашем и Файном [303], а некоторые кривые напряжение — деформация приведены в работе Элама [354]. Характеристики данных кристаллов весьма сходны с наблюдаемыми на системе алюминий — серебро; зоны сферические, и имеются доказательства, что они в процессе деформации пересекаются дислокациями (см. раздел 14). Критическое напряжение сдвига сплава, содержащего 5,3% Zn, при 0° К равно 93 Мн/м^2 ($9,5 \text{ кг/мм}^2$). На основании измерений параметра решетки, сделанных Пирсоном [144], получаем $\epsilon_f = 10^{-3}$ и, следовательно, напряжение течения по теории среднего внутреннего напряжения равно 49 Мн/м^2 ($5,0 \text{ кг/мм}^2$). Приведенное критическое напряжение сдвига зависит от температуры приблизительно по закону $T^{2/3}$ (см. рис. 124).

Расчет, аналогичный проведенному для системы алюминий — серебро, приводит к значениям $U_0 = 5,9 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ (3,7 эв) и $V = 6,3 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Даш и Файн [398] установили, что средний радиус зоны r в сплаве с 5,3% Zn должен быть равен 20 Å. На основании данных рентгеноструктурных исследований [60] в составе зоны находится примерно 70% Zn и в матрице — 1,8% Zn. Вычисленное на базе этих данных среднее расстояние l между зонами в плоскости скольжения равно 145 Å и активационный объем $V = 2rbl = 1,7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$. Вероятно, эти данные являются верхним пределом величин, так как значения среднего радиуса зоны, вычисленного по результатам анализа рентгенограмм, обычно завышены [134]. Поэтому и в этом случае, так же как ранее для сплавов Al—Ag, наблюдается хорошее соответствие значений V , определенных по данным металлографических наблюдений и по температурной зависимости напряжения течения.

Даш и Файн [303] исследовали также зависимость напряжения течения от объемной доли выделений для сплавов Al—Zn и обнаружили, что зависимость типа $f^{1/2}$ лучше соответствует действительности, чем степенной закон в функции объемной доли с показателем степени, равным единице. Они пришли к выводу, что для оценки напряжения течения должна быть использована формула типа (15.11). Наклон прямой линии, характеризующей зависимость приведенного критического напряжения сдвига от величины $f^{1/2}$, изменяется с температурой. Это вытекает из анализа, приведенного выше (см. раздел 15.7), без каких-либо дополнительных допущений. Поэтому наличие дислокаций, окружающих зоны, постулируемое Дашем и Файном для объяснения характера температурной зависимости напряжения течения, не является необходимым; кстати, такого рода дислокации обычно не наблюдаются на электронномикроскопических снимках структур.

Медь — кобальт. Второй из двух систем, на которых может быть проведена детальная проверка теорий прочности, является система медь — кобальт. Ливингстон и Беккер [12, 157] измерили размеры частиц и объемную долю выделений магнитным методом и провели на поликристаллах испытания на растяжение. Позднее монокристаллы данных сплавов были изучены Бонаром и Келли¹. Магнитные измерения показали, что выделения представляют собой сферические частицы практически чистого гранецентрированного кобальта, которые вначале полностью когерентны с матрицей. В сплаве, содержащем 2% Со, состаренном на максимальную прочность при 600° С, приведенное критическое напряжение сдвига при 77° К равно 78,4 Мн/м² (8,0 кг/мм²). Изменение параметра решетки меди при добавлении кобальта не исследовано.

Для проверки теории среднего внутреннего напряжения можно получить верхний предел произведения ϵf , допуская, что выделения кобальта имеют параметр решетки чистого гранецентрированного кобальта [144]. При содержании 2% Со значение ϵf равно $3,9 \cdot 10^{-4}$. Если модуль сдвига меди равен $0,44 \cdot 10^{11}$ н/м² ($4,4 \cdot 10^{11}$ дин/см²), то расчетная прочность при 0° К равна 33,3 Мн/м² (3,4 кг/мм²), т. е. является очень низкой. Диаметр частиц, соответствующий максимуму твердости, для различного содержания кобальта при всех температурах старения изменяется в пределах 40 Å — 360 Å, а расстояние между частицами — в пределах 400—1000 Å. Эти данные получены по результатам магнитных измерений. Ливингстон [12] указывает, что при достижении максимума твердости приложенное напряжение становится недостаточным для прохождения дислокаций между зонами; в этом случае пересечение зон вполне вероятно (раздел 14). У сплавов с различным содержанием кобальта зависимость прочности при максимальной твердости от объемной доли выделений описывается степенным законом с показателем степени $1/2 \div 1$. Максимальная прочность, измеренная на поликристаллах, достигается при определенном диаметре частиц (равным 140 Å), затем при увеличении диаметра частиц до 200 Å остается постоянной (рис. 125). Ливингстон [12] подчеркивает, что максимальная прочность получается при критическом размере частиц, и высказывает предположение, что напряжение течения контролируется когерентными искажениями вокруг частицы. Большое значение должны иметь именно когерентные искажения на поверхности раздела частица — матрица, так как известно, что частицы перерезаются движущимися дислокациями. Чтобы объяснить зависимость прочности от радиуса частиц, Ливингстон предполагает, что когерентные искажения вокруг

¹ Bonar L. G. and Kelly A. Unpublished work.

частиц зависят от их размера; при этом он ссылается на наблюдения, подтверждающие зависимость величины искажений от размера частиц в системе алюминий — медь [109]. По теории прочности, основанной на пересечении частиц, это соответствует зависимости от размера частиц той части величины γ , которая определяется когерентными искажениями или дислокациями на поверхности раздела, возникающими при сдвиге частицы. К сожалению, измерение размера частиц с помощью магнитных методов становится ненадежным уже при диаметре частиц около 100 \AA (этот размер меньше критического), поэтому боль-

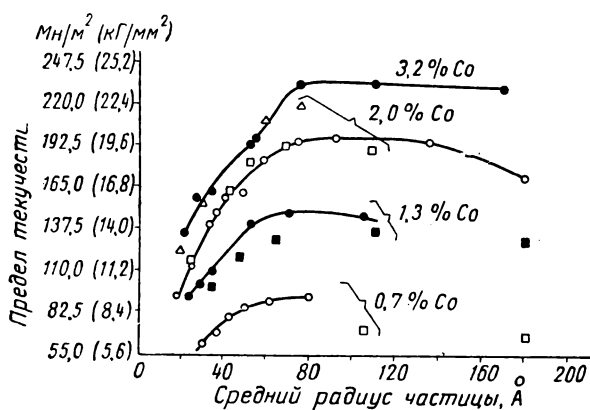


Рис. 125. Зависимость предела текучести поликристаллических образцов сплава Cu — Co с различным содержанием Co от радиуса частиц выделения, вычисленного по результатам магнитных измерений [12].

Температура старения:

● — 600° С; ■ — 650° С; △ — 550° С

шие размеры частиц были получены экстраполяцией. Электронномикроскопическое исследование этой системы представило бы значительный интерес¹.

Приведенный выше детальный анализ напряжений течения монокристаллов, содержащих когерентные выделения второй фазы, позволяет заключить, что напряжение течения всегда является напряжением, необходимым для прохождения дислокаций через препятствия в виде частиц выделений. Тогда проч-

¹ Эшби и Броун [422] измерили прямым методом значение ϵ для обогащенных кобальтом сферических выделений в сплаве меди с 2% Co; оно равно $0,013 \pm 0,002$ и не зависит от размера частиц. Этот результат подтверждает неадекватность теории среднего внутреннего напряжения, а также исключает возможность анализа напряжения течения по методу Ливингстона, так как значение ϵ остается постоянным при укрупнении частиц, и когерентность не нарушается даже после старения в течение 1000 ч при 600° С, т. е. заведомо в области перестаривания сплава. *Прим. авт.*

ность сплава будет определяться факторами, подобными тем, которые действуют в так называемой теории деформационного упрочнения «лесом» дислокаций. Когда в плоскости скольжения проходит дислокация, возникает эффект разупорядочения внутри частиц выделений и происходит увеличение площади поверхности раздела частица—матрица. Однако в процессе пересечения возникают также дополнительные силы, тормозящие движение дислокации, из которых наиболее очевидными представляются когерентные напряжения. Влияние когерентных напряжений на напряжение течения приближается по величине эффекта к влиянию поверхности частиц выделений, которое является наиболее важным, поэтому одно среднее внутреннее напряжение не может определять полную величину напряжения течения.

16.2. Проверка критерия Орована

На начальных стадиях старения пересыщенного твердого раствора выделяющиеся частицы когерентны матрице, и начальное напряжение течения равно напряжению, необходимому для прохождения дислокаций сквозь частицы. С увеличением времени или температуры старения размер частиц и расстояние между ними увеличиваются, и может наступить момент, когда напряжение, необходимое для продвижения дислокаций между препятствиями, станет меньше напряжения среза препятствий (частиц), условия такого перехода будут рассмотрены в разделе 18. Если частицы достаточно хорошо сопротивляются сдвигу и исходные дислокации проходят между ними, как это показано на рис. 119, начальное напряжение течения должно определяться уравнением (15.15). При этом всегда необходимо учитывать член τ_s , относящийся к матрице твердого раствора и измерение среднего расстояния d между частицами в плоскости скольжения нужно выполнять в этом случае с особой тщательностью. Образец перед опытом должен быть отождествлен, чтобы материал матрицы между жесткими включениями не был наклепан — это является необходимым условием экспериментальной проверки уравнения Орована.

Несоблюдение указанных условий при исследовании критерия Орована для оценки напряжения течения ввело некоторых исследователей в заблуждение и привело к появлению в печати указаний на его непригодность для случаев, когда этот критерий был вполне применим.

Гензамер, Пирсол, Пеллини и Лоу [329] указывают, что для многих сталей, содержащих перлит, бейнит и сфероидизированный перлит (см. также работу Гензамера [331]), наблюдается линейная зависимость предела текучести от среднего размера областей феррита, не содержащих частицы второй фазы; предел текучести уменьшается с увеличением этой величины, т. е. вы-

полняется так называемое соотношение Гензамера. Значительный разброс экспериментальных данных не позволяет проследить за изменением величины предела текучести в зависимости от расстояния между частицами. Некоторые стали обнаруживают зуб текучести в начале испытания. Учитывая состав этих сталей и характер их термической обработки, можно сделать вывод о значительном упрочнении твердого раствора при легировании.

Робертс, Каррузерс и Авербах [332] обнаружили на малоуглеродистых сталях, содержащих сфероидизированный или обычный перлит, тот же тип зависимости, который установили Гензамер с сотрудниками. Они показали, что в этом случае предел упругости значительно ниже предела текучести. Анализ полученных результатов показывает, что величина нижнего предела текучести равна некоторой постоянной за вычетом логарифма среднего значения свободного пробега дислокаций в феррите. Для получения прямолинейной зависимости необходимо при измерении свободного пробега включать границы зерен феррита.

Анселл и Ленель [384] показали, что результаты, полученные Робертсом с сотрудниками [332], выражаются линейной зависимостью предела текучести от обратной величины корня квадратного из средней длины свободного пробега. Параметр d в уравнении (15.15) есть среднее расстояние между частицами в плоскости скольжения и не соответствует средней длине свободного пробега. Величина свободного пробега дислокации в данной плоскости является средним расстоянием вдоль прямой линии, лежащей в этой же плоскости, от поверхности одной частицы до другой. Линия дислокации, лежащая в своей плоскости скольжения, является гибкой и «расстояние между частицами» в трактовке Орована должно являться средним значением кратчайших расстояний, связывающих поверхности соседних частиц в данной плоскости скольжения. Для степени дисперсности, при которой радиус частиц сопоставим с расстоянием между ними, ошибка, связанная с использованием значений среднего размера свободного пробега, будет невелика; но в случае малых частиц ошибка будет значительная, так как при этом для фиксированного расстояния между частицами величина среднего размера свободного пробега стремится к бесконечности.

По данным Робертса с сотрудниками [332] Тайсон [400] рассчитал среднее расстояние между частицами на плоскости и построил зависимость предела текучести от этой величины. Результаты хорошо согласуются с соотношением Орована, равно как и с соотношением Гензамера или Анселла и Ленеля.

Туркало и Лоу [339] исследовали зависимость предела текучести от расстояния между карбидами в мартенсите, подвергнутом различным режимам отпуска. Как и Робертс с сотрудниками [332], они наблюдали линейное уменьшение предела текуче-

сти с увеличением логарифма средней величины свободного пробега, причем при измерениях учитывали границы зерен феррита. Однако полученные данные хорошо согласуются с соотношением Орована, если строить зависимость предела текучести от среднего расстояния между частицами, а не от средней величины свободного пробега.

Использование любых из вышеприведенных значений, полученных на сталях, для проверки критерия Орована осложняется упрочнением твердого раствора при легировании (которое обычно велико в объемноцентрированных кубических материалах) и явлением деформационного старения. Это особенно хорошо видно на сплавах, обнаруживающих зуб текучести на кривых напряжение — деформация. Чтобы получить набор расстояний между частицами, исследуемые образцы отжигают при различных температурах, и поэтому не удастся сохранить постоянной компоненту упрочнения, связанную с легированием. Также маловероятно, что карбидные частицы всегда расположены внутри зерен феррита [421].

Шоу, Шеплард, Старр и Дорн [333] привели анализ кривых напряжение — деформация сплавов Al—Cu в интервале концентраций 1,3—2,2% Cu. Режим старения обеспечивал выделение только θ -фазы (CuAl_2). Заключительный отжиг всех сплавов проводили при 305°С для сохранения постоянной величины компоненты прочности, обусловливаемой легированием. Показано, что напряжение течения при растяжении может быть записано в виде эмпирического соотношения

$$\sigma(\epsilon, T) = A(\epsilon, T) \lambda^{-n(\epsilon)},$$

где ϵ — истинная деформация; λ — усредненное (по объему) значение свободного пробега между частицами; T — температура; A и n — постоянные, из которых первая зависит от температуры и деформации, а вторая — от степени деформации.

Построив график зависимости $\lg \sigma$ от $\lg \lambda$, авторы оценили величину n для различных значений деформации и экстраполяцией получили n , равное 0,15 при нулевой деформации. В связи с этим сделан вывод, что соотношение Орована не выполняется, поскольку теория Орована предсказывает значение n , равное единице при отсутствии деформации. Однако это еще не является полным доказательством неприменимости соотношения Орована, поскольку величина d в уравнении (15.15) является средним расстоянием между частицами на плоскости, а не усредненной (по объему или плоскости) величиной свободного пробега. Кроме того, из кривых напряжение — деформация следует, что напряжение течения равновесного твердого раствора, содержащего 0,1% Cu, не является пренебрежимо малым по сравнению с начальным напряжением течения сплавов, содержащих дисперсные частицы CuAl_2 . Поэтому логарифмическая зависимость может быть использована для проверки соотноше-

ния Орована только в том случае, если предварительно была вычтена указанная компонента напряжения. На основании данных, опубликованных Шоу с сотрудниками, не представляется возможным построить зависимость начального напряжения течения от среднего расстояния между частицами на плоскости, так как значения предела текучести не приведены, а начальная скорость деформационного упрочнения очень велика. Это указывает на обычные практические затруднения при проверке критерия Орована на поликристаллических образцах.

Все металлические и неметаллические образцы, содержащие дисперсные частицы прочной второй фазы, обнаруживают очень высокую начальную скорость деформационного упрочнения (раздел 13). При этом возникают трудности в оценке величины начального предела текучести, поскольку сложно определить границу между упругой и пластической областью на кривой напряжение — деформация. Как правило, определяемые значения предела текучести оказываются завышенными и получается слишком большой наклон прямых, отображающих зависимость предела текучести от обратной величины расстояния между частицами. Так как в сплавах, для которых предполагается выполнение критерия Орована, начальная скорость деформационного упрочнения всегда высока, измерение твердости при исследовании справедливости уравнения (15.15) бесполезно.

Грегори [401] измерил напряжение течения сплава серебро — кремний, содержащего 0,54% Si, в который путем окисления были введены сферические частицы SiO_2 . Различные размеры частиц были получены путем нагревания в кислороде в течение 20 ч при 500, 600, 700 и 800° С. Частицы экстрагировались и их размер определяли электронномикроскопическим методом. Среднее расстояние между частицами d определяли из соотношения

$$d = \frac{1}{\pi r^2 n},$$

где r^2 — квадрат среднего радиуса частиц и n — число частиц в единице объема. Расчетное значение d в этом случае близко к величине среднего свободного пробега, а не к величине расстояния между частицами на плоскости.

Все кривые напряжение — деформация обнаруживают начальную скорость деформационного упрочнения, характерную для дисперсионно твердеющих сплавов. Для температур испытания 18, 200 и 500° С характерна линейная зависимость предела текучести от величины $1/d$, причем за предел текучести принимали напряжение, соответствующее первым металлографически наблюдаемым признакам пластической деформации. При сравнительно низких температурах (18 и 200° С) наклон прямых был одинаковым и превышал примерно на 40% наклон соответствующей прямой при 500° С. Наклон прямой, получен-

ной при 18° С, равен 24 н/м ($2,4 \cdot 10^4$ дин/см); соответствующая величина для чистого серебра, рассчитанная по уравнению (15.15), после перехода к напряжениям растяжения также равна 24 н/м ($2,4 \cdot 10^4$ дин/см). Совпадение хорошее, но является, по-видимому, чисто случайным, так как Грегори оперировал значением средней длины свободного пробега вместо среднего расстояния между частицами на плоскости. Грегори [401] построил также график экспериментальной зависимости предела текучести от $\lg d$ и получил кривую, соответствующую уравнению (15.15). Он показал, что зависимость логарифма предела текучести от $\lg d$ не является линейной, если величина предела текучести для неокисленного сплава не вычтена предварительно из измеренной величины предела текучести. Грегори представил эти результаты, как подтверждающие критерий Орована. Однако имеется сомнение, можно ли отождествить среднее расстояние между частицами с параметром d в уравнении (15.15), как это было принято автором.

Дью-Хьюгс и Робертсон [335] провели подробные исследования изменения приведенного критического напряжения сдвига монокристаллов сплавов Al—Cu, содержащих 1,3—2,2% Cu, и состаренных таким образом, что структура их содержала выделения только θ -фазы (CuAl_2). Были приняты специальные меры для поддержания одинаковой прочности раствора в кристаллах с различной дисперсностью выделений. Основываясь на значении объемной доли частиц, вычисленной на основе фазовой диаграммы, и рассчитав число частиц на единицу поверхности образца, авторы оценили размер частиц и расстояние между ними. График зависимости приведенного критического напряжения сдвига от обратной величины среднего расстояния между частицами на плоскости представляет собой прямую линию. Это было интерпретировано как доказательство справедливости критерия Орована, хотя в этом случае и наблюдался значительный разброс экспериментальных точек. Авторы показали, что наклон полученной прямой (пренебрегая собственным напряжением течения матрицы твердого раствора) согласуется с критерием Орована, если использовать значение линейного натяжения линии дислокации, приведенное Коттреллом [389].

Значение линейного натяжения, данное Коттреллом, в два раза отличается от результатов других оценок. Данные Дью-Хьюгса и Робертсона по приведенному критическому напряжению сдвига этих кристаллов, принятые для расчета напряжения течения твердого раствора, в соответствии с уравнением (15.15) перестроены в зависимости от соотношения $\frac{1}{d-2r} \lg \frac{d-2r}{2b}$,

где d — среднее расстояние между частицами на плоскости для монокристаллов сплава Al—Cu, состаренного до образования θ -фазы (CuAl_2) [335] (рис. 126). В этом случае наблюдается меньший разброс точек и, по-видимому, подтверждается линей-

ный характер зависимости. Наклон экспериментальной кривой равен $6,3 \text{ н/м}$ ($6,3 \cdot 10^3 \text{ дин/см}$), в то время как теоретическое значение этой величины из уравнения (15.15) равно $3,3 \text{ н/м}$ ($3,3 \cdot 10^3 \text{ дин/см}$). Таким образом, эти данные различаются менее, чем в два раза. Как указывают Дью-Хьюгс и Робертсон, частицы выделения в этих фазах безусловно не являются сферическими, хотя это и допускается при вычислении значения среднего расстояния между частицами на плоскости. Отклонение формы частиц от сферической приводит к меньшим величинам d и, следовательно, к большим величинам $1/d$, поэтому корректировка значения d приведет к лучшему совпадению теоретических и экспериментальных результатов.

Бирн с сотрудниками [302] исследовали температурную зависимость монокристаллов сплава $\text{Al} + 11,7\% \text{ Cu}$, содержащего выделения θ -фазы. Они пришли к выводу, что с учетом зависимости τ_s от температуры общая температурная зависимость предела текучести согласуется с уравнением (15.15). Изменение предела текучести при переходе от 4° K к комнатной температуре может быть связано в основном с температурным изменением величины модуля жесткости.

Наиболее убедительные доказательства в пользу критерия Орована приведены Эшби [336], который испытал на растяжение монокристаллы сплавов меди с Si , Al и Be , содержащие оксидные включения. Расстояние между частицами вычислялось из известной объемной доли окислов (в предположении, что все легирующие элементы полностью окислены) и по электронномикроскопическим данным измерений размера экстрагированных частиц. Расстояние между частицами вычисляли из соотношения

$$\frac{r^2}{R^2} = f,$$

где f — объемная доля оксидных включений, а r и R — соответственно средний радиус частиц и половина среднего расстояния между частицами на плоскости.

В сплавах медь — кремний частицы имеют сферическую форму, поэтому указанное соотношение вполне применимо. В спла-

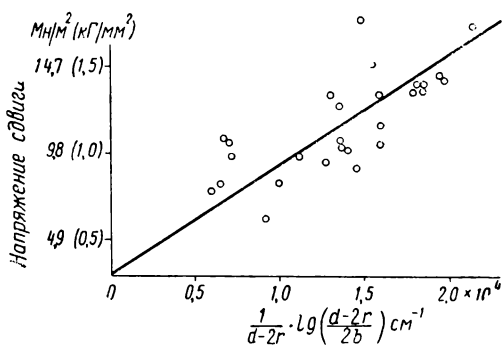


Рис. 126. Зависимость приведенного критического напряжения сдвига от параметра

$$\frac{1}{d-2r} \lg \left(\frac{d-2r}{2b} \right) [335]$$

вах медь — бериллий и медь — алюминий определялся средний объем частицы, а для вычисления R из данной зависимости использовался радиус сферы тождественного объема. Приведенное критическое напряжение сдвига принимали равным половине напряжения растяжения, соответствующего первым наблюдаемым следам пластического течения. Соответствующие значения были получены при 293° К и 77° К на идентично ориентированных кристаллах. В табл. 16.1 эти значения сравниваются с величинами, рассчитанными по формуле (15.15), при этом пренебрегается значением приведенного критического напряжения сдвига для чистой меди, которое мало. Теоретические значения при 77 и 293° К были скорректированы с учетом температурной зависимости модуля упругости. Для сферических частиц при температуре 77° К соответствие между теорией и экспериментом является вполне удовлетворительным. Для частиц несферической формы совпадение расчетных результатов с экспериментальными лучше при 77° К, нежели при 293° К.

Таблица 16.1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений напряжения течения τ внутренние окисленных сплавов меди [336]

Содержание легирующего элемента, % (вес.)	Объемная доля оксидных включений	Радиус частицы	Расстояние между частицами	τ , Мн/м ² (кг/мм ²)			
				20° С		-196° С	
				расчетное	экспериментальное	расчетное	экспериментальное
0,3—Si	0,026	485	3000	30,8 (3,14)	25,0 (2,55)	33,0 (3,37)	34,0 (3,47)
0,25—Al	0,011	100	900	105,0 (10,70)	64,0 (6,54)	112,0 (11,42)	80,0 (8,17)
0,34—Be	0,028	76	450	194,0 (19,80)	112,0 (11,42)	207,0 (21,15)	157,0 (16,00)

Несомненно, что частично это расхождение связано с неточностью измерения R для несферических частиц. Эшби считает, что различное совпадение теоретических и экспериментальных данных при 293° К и 77 вызвано действительным изменением параметра d в уравнении (15.15). Он предполагает, что при 77° К перемещение дислокаций строго ограничено их плоскостями скольжения, а при 293° К возможно поперечное скольжение, при котором эффективное расстояние между частицами увеличивается и, следовательно, значение приведенного критического напряжения сдвига получается меньшим. Автор не приводит описания точного механизма, вызывающего увеличение параметра d .

Майклджон и Шкода [402, 403] исследовали предел текучести образцов ртути, содержащих частицы железа, введенные мето-

дом электроосаждения. Частицы имели сферическую форму. В широком интервале температур была исследована зависимость предела текучести (принятого равным напряжению течения при 0,25% пластической деформации) в зависимости от размера частиц и расстояния между ними, причем размер частиц колебался от 50 до 770 Å. Расстояние между частицами изменялось в пределах от 140 до 1000 Å в случае мелких частиц

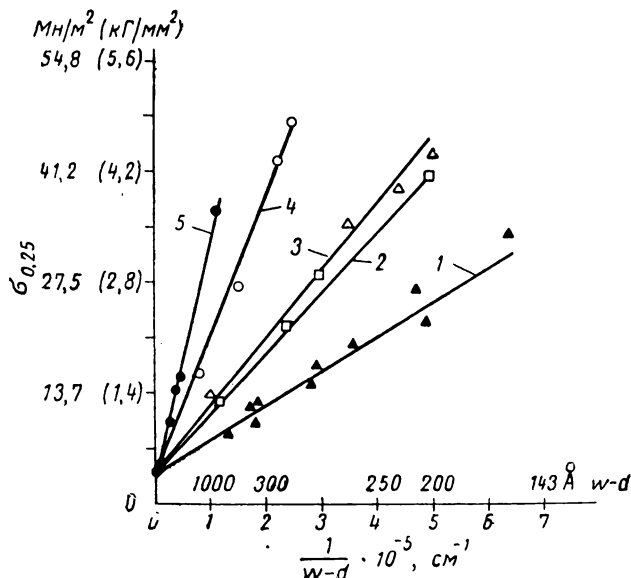


Рис. 127. Зависимость условного предела текучести $\sigma_{0,25}$ от величины $\frac{1}{w-d}$ для поликристаллических образцов ртути, содержащих частицы железа [403]. Средний диаметр частиц железа: 1 — 50 Å; 2 — 120 Å; 3 — 215 Å; 4 — 500 Å; 5 — 770 Å

и от 1000 Å до нескольких микрон в случае частиц больших размеров. Перед испытаниями на растяжение образцы подвергали значительной холодной деформации путем протяжки. Результаты, показанные на рис. 127, описываются при постоянной температуре уравнением типа

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{ad}{w-d}, \quad (16.5)$$

где σ_y и σ_0 — соответственно начальный предел текучести при растяжении сплава, содержащего дисперсные частицы, и чистой

ртути; a — постоянная. Диаметр частиц d и среднее расстояние между центрами частиц w определяли из соотношения

$$w = \frac{0,82d}{f^{1/3}}, \quad (16.6)$$

где f — объемная доля частиц железа.

Уравнение (16.5) полностью расходится с формулировкой Орована, так как прирост предела текучести по сравнению с чистой ртутью линейно зависит от размера частиц и от расстояния между ними. Майклджен и Шкода не дали никакой теоретической интерпретации своих результатов, но они полагают, что уравнение, получаемое путем подстановки выражения (16.6) в (16.5), а именно

$$\sigma_y - \sigma_0 = \frac{af^{1/3}}{0,82 - f^{1/3}}, \quad (16.7)$$

вполне может быть применимо к дисперсионно твердеющим сплавам. Авторы утверждают, что результаты Туркало и Лоу с небольшим разбросом могут быть представлены этим же уравнением. Результаты, показанные на рис. 127, подразделяются, по-видимому, на три группы.

Авторы считают, что частицы наименьшего размера ($\sim 50 \text{ \AA}$) являются когерентными с матрицей, и поэтому можно ожидать, что дислокации будут пересекать частицы. В этом случае должно быть справедливо уравнение типа (15.11) и напряжение течения было бы трудно вычислить с помощью уравнения (16.7). Для частиц размером $120\text{--}215 \text{ \AA}$ упрочнение с изменением расстояния между частицами изменяется линейно и почти не зависит от размера частиц. В этом случае наклон соответствующей кривой на рис. 127 равен $1,0 \text{ н/м}$ (10^3 дин/см), что близко к значению, полученному из уравнения (15.15), а именно $0,9 \text{ н/м}$ ($9 \cdot 10^2 \text{ дин/см}$). Здесь использовали величину модуля жесткости для поликристаллической ртути, равную $2,85 \cdot 10^9$ ($2,85 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$) при 83° К и вычисленную по данным для монокристаллов [9]. В случае частиц большего размера диаметр частиц сопоставим с расстоянием между ними. Обе фазы являются металлическими, и частицы железа вряд ли можно рассматривать как жесткие частицы в мягкой матрице. Тогда соотношение Орована не может быть применено.

Майклджен и Шкода считают, что температурная зависимость упрочнения довольно значительна и ее характер зависит от размера частиц. В случае больших значений объемной доли частиц железа напряжение течения изменяется в пять раз в сравнительно небольшом интервале температур ($100\text{--}200^\circ \text{ К}$). Дью-Хьюгс дал оригинальную трактовку зависимости напряжения течения от размера частиц и расстояния между ними, а так-

же температурного хода этой зависимости. Он указал, что различие в коэффициентах линейного термического расширения ртути и железа велико (порядка $3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$). Так как ртуть охлаждается непосредственно от точки плавления, вокруг частиц железа в матрице могут генерироваться дислокации; они и обеспечивают релаксацию напряжений, возникающих вследствие различия в коэффициентах термического расширения.

Майклджон и Шкода представляют температурную зависимость предела текучести рассматриваемого железо-ртутного агрегата выражением

$$\sigma(T) - \sigma_0(T) = \frac{Bd}{w - d} (T_{\text{пл}} - T), \quad (16.8)$$

где используются те же обозначения, что и в уравнении (16.5); B — постоянная; $T_{\text{пл}}$ и T — соответственно температура плавления ртути и температура испытания. Количество дислокаций N , которые должны быть генерированы вокруг частицы для полного снятия напряжений, дается уравнением

$$\frac{Nb}{d} = \alpha \varepsilon (T_{\text{пл}} - T), \quad (16.9)$$

где α — постоянная, зависящая от формы частиц, а ε — разница в коэффициентах объемного расширения железа и ртути.

Дью-Хьюгс [404] предполагает, что прирост напряжения течения, обусловленный присутствием частиц выделения в матрице, равен напряжению, необходимому для прохождения дислокаций через дислокационные петли, возникающие вокруг каждой частицы. Тогда это напряжение можно представить как

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{GbN}{3(w - d)}. \quad (16.10)$$

Подставляя в это выражение значение N из уравнения (16.9), можно получить уравнение типа (16.8) со значением постоянной B , равным $4G\varepsilon/9$. Совпадение экспериментального значения B , равного $2,00 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2\text{град}$, с теоретическим значением, равным $1,89 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2\text{град}$, подтверждает справедливость данной трактовки. Наиболее серьезным возражением против использования метода Майклджона и Шкоды для проверки критерия Орована является то, что образцы перед испытанием на растяжение подвергались значительной холодной деформации путем протяжки, а во всех дисперсионно твердеющих сплавах это приводит к большому изменению напряжения течения. Майклджон и Шкода утверждают, что подобная обработка не влияет на предел текучести, так как отжиг при температуре, составляющей 80% от температуры плавления, не приводит к уменьшению предела текучести в дисперсионно твердеющих сплавах, тогда как при отжиге чистой ртути наблюдается значительное изменение этой величины. Это ясно показывает, что

в дисперсионно твердеющем сплаве явление возврата не происходит. Вследствие этого маловероятно, что результаты Майклджона и Шкоды указывают на неприменимость соотношения Орована для предсказания предела прочности дисперсионно твердеющих сплавов, так как полностью реализуются условия, при которых критерий Орована должен выполняться.

На основании данного обзора экспериментальных результатов можно заключить, что начальный предел текучести вязкого материала, содержащего жесткие частицы второй фазы, равномерно распределенные внутри зерен, действительно определяется соотношением Орована с ошибкой не более, чем в два раза. Значения параметра d для несферических частиц не могут быть определены с высокой точностью. Кроме того, значения параметра d могут изменяться с температурой, если движение дислокаций в материале матрицы не ограничено строго одной плоскостью скольжения, и дислокации могут выходить из этой плоскости путем поперечного скольжения. Поэтому трудно решить, может ли применение критерия Орована давать значения, отличающиеся от действительных менее чем в два раза.

17. ТЕОРИЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ

Ранее было показано, что при достаточно низкой температуре сплавы, содержащие выделения, когерентные матрице, не обнаруживают существенных отличий от чистых металлов по своим характеристикам деформационного упрочнения. Однако существенные отличия наблюдаются, если сплавы содержат прочные некогерентные частицы, которые не деформируются при малых степенях деформации, в то время, как материал матрицы вокруг них деформируется. Теория, объясняющая этот тип деформационного упрочнения, была предложена Фишером, Хартом и Праем [385].

Причину прироста деформационного упрочнения по сравнению с матрицей без дисперсной фазы эти авторы видят в том, что в материале остаются дислокационные петли, окружающие частицы, как показано на рис. 128. При этом возможностью поперечного скольжения движущихся дислокаций пренебрегают и считают, что петли, образующиеся вокруг выделений, скользят, оставаясь полностью в собственной плоскости скольжения. Эти петли создают напряжение сдвига, действующее на окружаемую частицу и на прилегающую к ней матрицу. Допускается, что на ранних стадиях дефор-

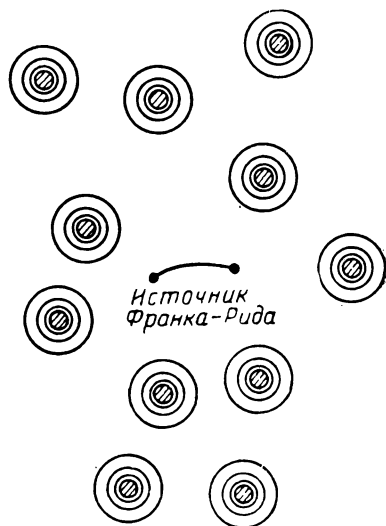


Рис. 128. Модель упрочненной плоскости скольжения, содержащей источник Франка—Рида. Показаны дислокационные петли вокруг частиц выделений, оставленные скользящими дислокациями [385]

мации частица и матрица выдерживают эти напряжения. Однако в процессе деформации число петель, окружающих частицу, увеличивается, и релаксация напряжений будет определяться прочностью либо самих частиц либо окружающей матрицы.

Петли дислокаций вокруг частицы создают в плоскости скольжения напряжение сдвига, которое препятствует дальнейшему скольжению. Обнаружено, что обратное напряжение однородно по всей плоскости скольжения. Его рассчитывают следующим образом. Предположим, что вокруг каждой частицы, вырезающей в плоскости скольжения круг радиуса r , существует N концентрических петель. Среднее расстояние между центрами частиц в плоскости скольжения принимается равным $2R$. Напряжение от всех петель в одной плоскости скольжения оценивается на расстоянии R_m от ближайшей частицы. Допустим, что R_m велико по сравнению с $2r$. В результате использования магнитной аналогии получаем, что обратное напряжение выражается как

$$\tau_h = \frac{1}{2} \frac{bN}{R_m} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \frac{e^2 \gamma - 1}{2\gamma}, \quad (17.1)$$

где γ — величина, близкая к единице, а напряжение выражается в единицах $G \left[1 - \frac{\gamma/2}{1-\gamma} \right]$. Выражение, взятое в квадратные скобки, является результатом усреднения поля напряжения петли по всем направлениям в плоскости скольжения. В процессе расчета показано, что, каким бы ни было значение N , петли образуют вокруг каждой частицы круговую полосу шириной в $1,3r$. Приняв $R_m = R/c$, $\frac{e^2 \gamma - 1}{4\gamma} = 1,3$, $\gamma = 1/3$ и $(r/R)^2 = f$, где f — объемная доля частиц второй фазы, имеем из уравнения (17.1)

$$\tau_h = \frac{cf^{3/2}NGb}{r}. \quad (17.2)$$

Фишер, Харт и Прай [385] приняли значение $c = 3$. Уравнение (17.2) выводится просто, так как наибольший вклад в обратное напряжение в любой точке матрицы вносят петли, окружающие ближайшую частицу. Напряжение от бесконечно длинного дислокационного диполя будет уменьшаться пропорционально выражению $1/x^2$, где x — расстояние от центра диполя, а напряжение от петли будет пропорционально углу, стягиваемому петлей в рассматриваемой точке [10].

Величина NGb/r в уравнении (17.2) представляет собой меру напряжения сдвига от концентрических петель в центре частицы и напряжений в окружающей матрице. Фишер, Харт и Прай [385] считают, что когда эта величина достигает критического значения (τ_c), то прироста упрочнения τ_h в дальнейшем не будет, т. е. достигается максимальный прирост напряжения

течения дисперсионно упрочненного сплава по сравнению с матрицей без дисперсных частиц:

$$\tau_{h \max} = 3f^{3/2}\tau_c. \quad (17.3)$$

Начальная скорость деформационного упрочнения должна быть велика, поскольку петли образуются вокруг всех частиц в плоскости скольжения. Наклон начального участка кривой деформационного упрочнения не может быть определен, если неизвестна длина пробега дислокаций и количество действующих источников дислокаций в единице объема. Однако, принимая значения этих величин соответственно 10^{-3} см и 10^{11} источников на единицу объема, получаем начальный наклон кривой напряжение — деформация, равный нескольким процентам от величины модуля сдвига. Тогда прирост деформационного упрочнения за счет дисперсных частиц должен изменяться с деформацией, как это схематически показано на рис. 129.

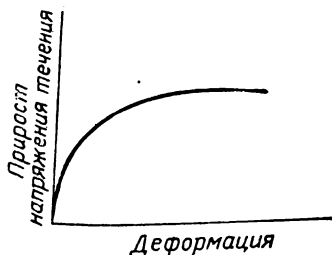


Рис. 129. Схема деформационной зависимости прироста напряжения течения сплава по сравнению с чистой матрицей, обусловленного присутствием дисперсных частиц, не деформирующихся при малых степенях деформации образцов [385]

Одним недостатком данной теории является то, что рассмотрение проводится на основе величины τ_c . Если после того как количество петель, окружающих частицы, возрастает до определенного критического значения, частица претерпевает сдвиг, то картина упрощается. Внутренние дислокационные петли вокруг частицы исчезают и заменяются внешними, так что всегда поддерживается установившееся количество петель. Однако, как показано в разделе 18, это маловероятно для прочной керамической частицы в металлической матрице и более вероятно, что теоретическая прочность у матрицы будет достигнута раньше, чем у частицы. Кроме того, теория не учитывает возможности частичного снятия напряжений в матрице и в частице путем сдвига по другим плоскостям скольжения, а для матриц с г. ц. к. решеткой подобные эффекты безусловно существуют. Другим недостатком теории является пренебрежение процессом поперечного скольжения.

Теория предсказывает, что в сплаве с жесткими частицами второй фазы, которые в начальный период не деформируются вместе с матрицей, прирост деформационного упрочнения за счет дисперсных частиц выражается уравнением

$$\tau_h = cf^{3/2} \frac{NGb}{r}.$$

Начальная скорость деформационного упрочнения увеличивается с возрастанием значения $f^{1/2} r$, т. е. для данной объемной доли выделений скорость деформационного упрочнения увеличивается с возрастанием дисперсности сплава. Это находится в хорошем качественном соответствии с данными, представленными в разделе 13 для скорости деформационного упрочнения. Другим моментом, качественно согласующимся с теорией, является предположение о том, что в результате разгрузки при испытании на растяжение в матрице и в жестких включениях будут наблюдаться остаточные напряжения противоположного знака: в матрице — напряжения сжатия, а в жестких включениях — растяжения.

Вильсон [405] измерил остаточные напряжения в пластически деформированных перлитных сталях, в которых цементит является типичным жестким включением. Он показал, что остаточные напряжения распределялись в соответствии с указанной выше схемой. В медных сплавах с оксидными включениями, в малоуглеродистых сталях и в сплавах алюминий — медь, содержащих включения θ' - или θ -фазы, на границе раздела включение — матрица и между включениями наблюдались плотные сплетения дислокаций (см. раздел 14). Это также качественно согласуется с теорией.

Единственные пока измерения температурной зависимости напряжения течения при малых деформациях для дисперсионно упрочненного сплава выполнены Бирном с сотрудниками [302]. Они обнаружили, что для сплавов Al — Cu, содержащих включения θ -фазы, в процессе деформирования напряжение течения изменяется с температурой почти так же, как и модули упругости. Эти результаты также совпадают с теоретическими. Однако эксперименты показывают, что при деформациях, превышающих несколько процентов, прирост деформационного упрочнения, обусловленный дисперсными включениями, зависит от температуры более значительно, чем модули упругости.

Металлографические наблюдения, представленные в разделе 13, позволяют предположить, что деформационное упрочнение дисперсионно упрочненного сплава осуществляется весьма сложно, с участием скольжения по многим пересекающимся системам. Поэтому представленная Фишером с сотрудниками [385] сравнительно простая картина дислокационных петель в одной системе скольжения, обеспечивающих возникновение обратного напряжения, конечно, не является исчерпывающей. Пересечение дислокаций во многих системах скольжения, несомненно, в какой-то мере объясняет очень сильную температурную зависимость напряжения течения, возникающую после нескольких процентов удлинения, так как дислокации, движущиеся в матрице, должны пересекаться с дислокациями в других непараллельных плоскостях скольжения.

Другим важным положением теории является то, что с уве-

личением пластической деформации величина Ngb/r возрастает до определенного предела, поскольку в уравнении (17.2) она представляет напряжение сдвига в центре частицы или в прилегающей к ней матрице. Предельное увеличение деформационного упрочнения за счет дисперсных частиц происходит при условии

$$\frac{Ngb}{r} = \tau_c,$$

где τ_c — некоторое предельное напряжение.

Фишер, Харт и Прай не рассматривают подробно природу фактора τ_c , но можно полагать, что в большинстве случаев его величина соответствует напряжению сдвига жестких частиц. Качественно максимум прироста деформационного упрочнения, как мы видели в разделе 13, наблюдается на практике и в целом ряде случаев жесткие частицы оказываются разрушенными, по крайней мере, после разрыва образца, как например, в перлитных сталях [351]. Однако в алюминии, содержащем включения CuAl_2 , на кривой деформационного упрочнения обнаруживается максимум, но нет доказательств разрушения жестких частиц [335].

Более общим противоречием является то, что в формулировке Фишера, Харта и Прай величина τ_c зависит от температуры не больше, чем модули упругости, в то время как все работы по дисперсионно упрочненным системам указывают на значительную температурную зависимость максимального прироста деформационного упрочнения.

Харт [325] провел количественную проверку теоретического вывода о том, что при определенной температуре максимальный прирост деформационного упрочнения должен выражаться уравнением (17.3). Он предположил, что τ_c зависит от размера частиц и, следуя работе Фишера, Харта и Прай [385], получил, что для очень маленьких частиц τ_c должно быть постоянным, если размер частицы порядка размера нитевидных кристаллов, т. е. менее 1 $\mu\text{м}$ в диаметре; при больших размерах τ_c обратно пропорционально размеру частиц.

Предельное значение τ_c при малых размерах частиц, по Харту, является теоретической прочностью или примерно равно $E/10$, где E — модуль упругости. По данным Шоу и сотрудников [333] для системы $\text{Al} - \text{Cu}$ и Хиббарда и Харта [334] для системы $\text{Cu} - \text{Cr}$ Харт [325] вычислил предельное значение τ_c , которое составляет соответственно 0,07 E и 0,3 E . Последнее значение необычайно велико. Харт допускает, что для малых дисперсных частиц τ_c постоянно и поэтому величина τ_h пропорциональна $f^{3/2}$, тогда как для больших частиц τ_h пропорционально отношению $f^{3/2}/r$. Построенная по данным для системы $\text{Cu} - \text{Cr}$ [334] зависимость обусловленного дисперсными включениями максимального прироста напряжения течения τ_h от $f^{3/2}$ приведена на рис. 130, а, а зависимость τ_h от величины $f^{3/2}/r$ — на рис. 130, б, где r — средний радиус частицы.

Видно, что зависимость, представленная на рис. 130, б, характеризуется двумя прямыми. По их наклону можно рассчитать количество петель дислокаций N , окружающих каждую частицу, так как в соответствии с теорией максимальное значение $\tau_h = \frac{c f^{3/2} N G b}{r}$ и, следовательно, при переходе к напряжению сдвига наклон прямых дает величину $c N G b$. Принимая $c = 3$, получаем, что она всегда значительна. Две прямые на рис. 130, б дают значения N , равные примерно 100 для меньших величин r и примерно 50 для больших r^* . Разработанный Хартом [325]

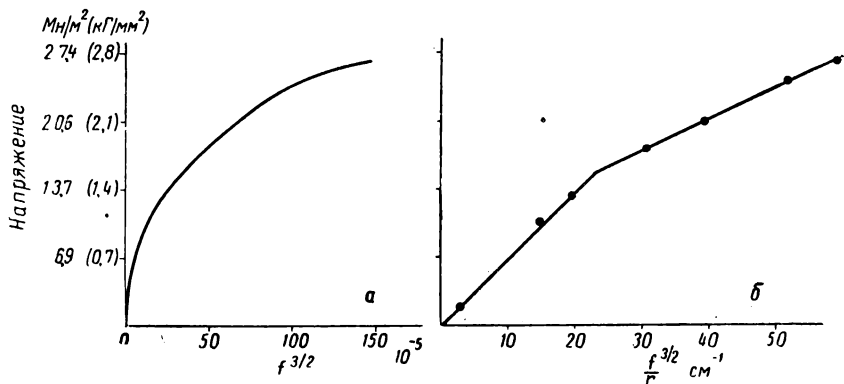


Рис. 130. Зависимость максимального прироста напряжений растяжения (по сравнению с матрицей), обусловленного присутствием дисперсных частиц хрома в меди [345]:

а — от объемной доли частиц f , в соответствии со степенным законом (показатель степени $3/2$); б — от величины $f^{3/2}/r$

метод анализа данных, полученных на сплавах Al—Cu и Cu—Cr, также приводит к N того же порядка величины для частиц радиусом около 1000 Å. В настоящее время, однако, еще невозможно вычислить на основании электронномикроскопических наблюдений максимальное количество петель дислокаций, удерживаемых частицей.

Дью-Хьюгс и Робертсон [335] провели количественную проверку теории по результатам, полученным на монокристаллах сплава Al—Cu, содержащего θ -фазу. Для монокристаллов, в которых осуществляется множественное скольжение, авторы построили зависимость напряжения растяжения при 7% удлинения (приведенного к первичной системе плоскостей скольжения) от отношения $f^{3/2}/r$. По точкам можно построить прямую линию с угловым коэффициентом $7,3 \cdot 10^2$ н/м ($7,3 \cdot 10^5$ дин/см).

* По сравнению с величиной r , соответствующей точке перелома.

Прим. перев.

Подстановка этой величины в уравнение (17.2) также дает высокие значения N (~ 33). Однако Дью-Хьюгс и Робертсон обнаружили в координатах $\tau_h - f^{3/2}/r$ систематическое отклонение точек от прямой для сплавов с различным содержанием меди и эмпирически установили, что меньшие отклонения получаются в координатах $\tau_h - f/r$. По мнению авторов, величину R_m в уравнении (17.1), которая принимается равной среднему расстоянию частицы от дислокационного источника, следует считать пропорциональной радиусу частицы, а не расстоянию между частицами. Физический смысл этого допущения не ясен, и Дью-Хьюгс и Робертсон вынуждены были для объяснения экспериментальных результатов принять высокие значения N (между 30 и 100).

Такие большие значения N весьма сомнительны, так как величина NGb/r , характеризующая напряжение сдвига в центре жесткой частицы, одновременно является сдвиговым напряжением в объеме матрицы, примерно равном объему частицы. Теоретическое сопротивление сдвигу пропорционально модулю сдвига материала; для металлов эта величина должна иметь значение порядка $G/30$ [406]. Так как большинство интерметаллических соединений имеет модуль сдвига выше, чем обычные металлы, возможно, что теоретическая прочность в матрице всегда будет достигнута раньше, чем теоретическая прочность частиц. Кроме того, если коэффициент $\frac{1}{30}$ справедлив, для сдвига частиц диа-

метром 5000 \AA , окруженных 30 концентрическими дислокационными петлями, потребуются напряжения, превышающие теоретическое сопротивление сдвигу матрицы.

Доказано, что любая дислокационная петля, оставляемая вокруг частицы скользящей дислокацией, не ограничена строго одной плоскостью скольжения (если дислокация скользит лишь в одной данной плоскости), а скорее является призматической. Впервые это положение было выдвинуто Хиршем [407] для объяснения результатов Томаса и Наттинга [344] по наблюдению поперечного скольжения вокруг включений в сплавах $\text{Al} - \text{Cu}$ и $\text{Al} - \text{Mg}$, и позднее Эшби и Смитом [160], которые обнаружили призматические петли в сплавах $\text{Cu} - \text{Al}$ с оксидными включениями. Пример этого показан на рис. 108.

Образование таких петель рассматривали Эшби и Смит с использованием видоизмененной идеи Хирша. На рис. 131, а это показано для чисто краевой дислокации, встречающейся с препятствием. Если поперечное скольжение осуществляется легко, дислокация может обойти препятствие в своей плоскости скольжения путем перехода в другую плоскость с образованием длинных порогов. Тогда петля дислокации, остающаяся на препятствии, является призматической. Такая петля должна вызывать на препятствии и в окружающей матрице напряжение того же по-

рядка, какое обуславливают скользящие петли, рассмотренные в теории Фишера, Харта и Прая. Возможны варианты этого процесса, показанные на рис. 131, б, при которых винтовая дислокация взаимодействует с включением с образованием двух призматических петель противоположного знака.

Петли, подобные показанным на рис. 131, являются диполями или призматическими петлями краевых дислокаций, которые

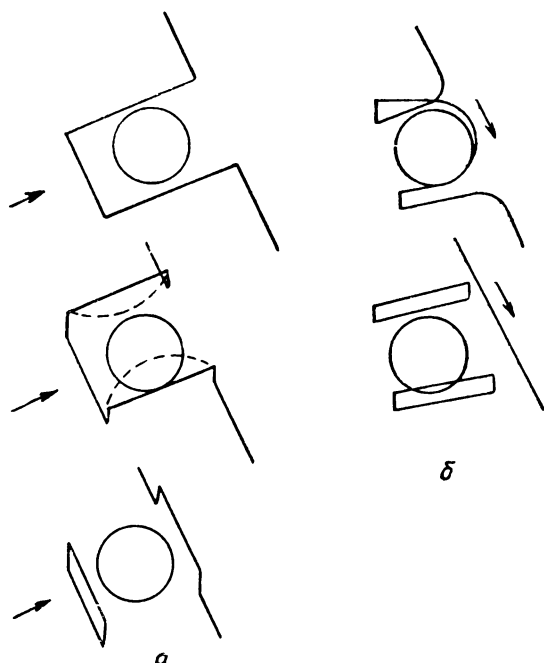


Рис. 131. Образование призматических петель дислокаций, когда дислокация путем поперечного скольжения обходит препятствие, расположенное в ее плоскости скольжения (стрелки — направления векторов Бюргерса):

а — для краевой дислокации, приближающейся к препятствию; *б* — для винтовой дислокации

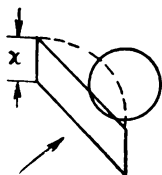
обнаружены во многих металлических и ионных кристаллах [408—411]. Оба процесса, показанные на рис. 131, приводят к созданию на частице напряжения, равного для каждой образовавшейся призматической петли примерно величине Gb/r , поэтому первая петля должна вызвать обратное напряжение, сходное с тем, которое предсказывает теория Фишера, Харта и Прая. Однако образование призматических петель способствует релаксации напряжений без разрушения частиц или матрицы, как это показано на рис. 132. Диполь, одна сторона которого пол-

ностью расположена в плоскости скольжения, может действовать как источник дислокаций, если напряжение на нем

$$\tau \approx \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{x}, \quad (17.4)$$

где x — расстояние (рис. 132). Тогда величина τ будет характеризовать верхний предел напряжений вблизи частицы, так как в материале матрицы может развиваться скольжение только в том случае, если будет превышено напряжение на диполе, выражаемое уравнением (17.4). Значение τ , определенное с помощью уравнения (17.4), не обязательно должно совпадать с наблюдаемым приростом напряжения течения, обусловленного присутствием дислокационных диполей вокруг частиц. Однако, если $x \approx r$ (т. е. равно радиусу частицы), величины τ , предсказываемые уравнением (17.4), для $r \approx 1000 \text{ \AA}$ невелики. В этом случае, очевидно, материал матрицы может существенно течь без раз-

Рис. 132. Призматическая петля дислокации, образовавшаяся у препятствия по схеме, показанной на рис. 131, a и действующая в качестве источника Франка — Рида (пунктирная линия). Большая стрелка показывает направление вектора Бюргерса дислокации



рушения частиц, если действует механизм поперечного скольжения.

Большую скорость деформационного упрочнения в дисперсионно упрочненных сплавах нужно связывать с тем, что движущиеся в матрице дислокации образуют очень много призматических петель, а также с тем, что действие систем скольжения приводит к многочисленным пересечениям дислокаций. Так как движущаяся дислокация должна оставлять диполь на каждой частице, которую она встречает, плотность дислокаций быстро увеличивается до значительной величины. Нет необходимости предполагать наличие большого количества источников дислокаций в материале; высокая плотность дислокаций появляется просто из-за того, что призматические петли в дисперсионно твердеющем сплаве образуются значительно чаще, чем в чистом металле. Скорости деформационного упрочнения в монокристаллах дисперсионно упрочненных сплавов аналогичны скоростям упрочнения монокристаллов чистых металлов, претерпевающих скольжение по множеству систем, в которых, как было указано в разделе 13, должны образовываться многочисленные пороги и призматические петли. Наличие жестких дисперсных частиц в сущности действует как сильный катализатор при развитии турбулентного скольжения и увеличивает плотность дислокаций с увеличением степени деформации, вынуждая монокристаллы

деформироваться по многим системам скольжения с образованием многочисленных порогов на дислокациях.

Для поликристаллов это оказывает влияние на кривую деформационного упрочнения, аналогичное уменьшению в размерах зерен.

В целом теория Фишера, Харта и Прая в первом приближении хорошо описывает (в качественном аспекте) влияние жестких частиц на деформационное упрочнение пластичных металлов при малых степенях деформации, но в количественном отношении она не подтверждается; модель дислокационных петель в одной системе скольжения является слишком упрощенной, так как одним из важнейших эффектов присутствия жестких частиц является образование большого количества призматических петель и осуществление скольжения по многим системам.

Весьма серьезным ограничением является то, что данная теория рассматривает только сферические частицы. Присутствие в сплаве плоских или вытянутых в одном направлении частиц может оказывать большое влияние на скорость деформационного упрочнения, так как силы трения на поверхности раздела частица — матрица способны препятствовать интенсивному течению материала даже в том случае, если превышает собственный предел текучести матрицы. На начальной стадии деформации это приведет к передаче той части напряжения, которая превышает предел текучести матрицы, жесткой частице, так что в итоге выдерживаемое напряжение равно прочности жестких частиц, помноженной на долю поперечного сечения, занимаемую этими частицами. В данном случае будут разрушаться жесткие частицы. Это положение, выдвинутое А. Х. Коттреллом в дискуссии с авторами настоящей работы, может объяснить характер деформационного упрочнения перлитных сталей.

18. ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСЛОКАЦИЙ С ВЫДЕЛЕНИЯМИ

Из результатов, приведенных в разделах 12, 13 и 14, известно, что небольшие когерентные частицы обычно срезаются дислокациями, движущимися в матрице. Кривые напряжение — деформация моно- и поликристаллов сплавов, содержащих такие частицы, характеризуются высоким начальным напряжением течения и скоростью деформационного упрочнения, почти как в чистых металлах и твердых растворах, у которых не наблюдается выделения частиц второй фазы в процессе деформации.

Некогерентные частицы обычно не пересекаются дислокациями. Кривые напряжение — деформация в случае сплавов, содержащих такие включения, обнаруживают вначале очень высокую скорость деформационного упрочнения, а затем выравниваются (наклон кривых уменьшается), так что при степени деформации, равной нескольким процентам, они становятся аналогичны кривым для металла матрицы.

Разница между приведенными типичными случаями отчетливо выявляется, если рассматривать, с одной стороны, небольшие полностью когерентные частицы диаметром $\leq 150 \text{ \AA}$ и, с другой — некогерентные частицы второй фазы значительного диаметра ($\geq 1 \text{ мкм}$), достаточно удаленные одна от другой.

В данном разделе будут установлены некоторые критерии, позволяющие объяснить эти факты и решить, при каких условиях должен произойти переход из одного состояния в другое.

Рассмотрим полностью некогерентные частицы второй фазы в мягкой металлической матрице с дислокациями, прижатыми к частицам, приложенным напряжением, как это показано на рис. 133. Вначале не будем учитывать поперечное скольжение или переползание вблизи частиц. Приложенное напряжение, необходимое для прохождения дислокации между частицами, с достаточным приближением равно

$$\tau_0 = \frac{Gb}{d}. \quad (18.1)$$

Допустим, что дислокация срезает частицы при своем движении и производит относительное смещение материала выше и ниже плоскости скольжения на величину, равную ее вектору Бюргерса. Так как частицы и матрица имеют полностью разную кристаллическую структуру, это должно привести к образованию внутри частицы высокоэнергетической поверхности раздела с энергией γ на единицу площади. Тогда напряжение, необходимое для сдвига частицы, можно оценить приравняв работу приложенных напряжений при перемещении дислокации на расстояние $2r$ к энергии образовавшейся поверхности раздела. Примем также, что дислокация при этом не меняет свою

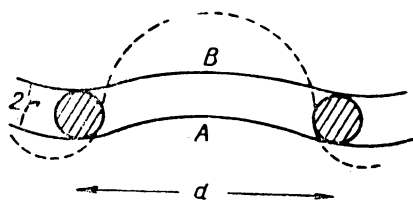


Рис. 133. Схема прохождения дислокации сквозь частицы из положения A в положение B; кроме того, дислокация может изгибаться между частицами, как это показано пунктирной кривой

кривизну. Тогда необходимое приложенное напряжение определяется как

$$\tau_c b d 2r = \pi r^2 \gamma \quad (18.2)$$

или

$$\tau_c = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\gamma r}{db}.$$

Если $\tau_c > \tau_0$, дислокация будет проходить между частицами, оставляя вокруг них дислокационные петли, а при $\tau_c < \tau_0$ частицы будут срезаться. Так как значение τ_c растет с увеличением радиуса частицы, а τ_0 — не зависит от него, наибольший размер частицы, которая будет испытывать сдвиг, получается из уравнений (18.1) и (18.2):

$$r_c = \frac{2Gb^2}{\pi\gamma}. \quad (18.3)$$

Теперь попытаемся оценить величину γ . В первом приближении энергия образующейся внутри частицы поверхности раздела, при которой частица претерпевает сдвиг на расстояние, равное вектору b , отличному от вектора трансляции собственной решетки, будет соответствовать энергии высокоэнергетической границы зерна.

Такие виды энергии рассмотрены Ван дер Мерве [412]. Для границы наклона около произвольной оси (безотносительно к кристаллической структуре) энергия равна

$$\frac{0,6}{2\pi^2} G' b' (1 - 2\nu') \text{ эрг/см}^2,$$

а для границы скручивания

$$\frac{0,9}{2\pi^2} G' b' \text{ эрг/см}^2,$$

где G' , b' и ν' — соответственно модуль сдвига, наименьший вектор трансляции решетки и коэффициент Пуассона.

Для перехода к промежуточному случаю возьмем среднее арифметическое этих значений и примем $\nu = 0,3$, тогда

$$\gamma = 0,03G'b'.$$

После подстановки этого значения в уравнение (18.3) получим

$$r_c = \frac{2Gb^2}{0,03\pi b'G'}. \quad (18.4)$$

Для частиц интерметаллических соединений или керамических окислов в металлах величина G' в 2—10 раз больше G , а $b' \approx 1,5b$. Если $G = G'$ и $b = b'$, уравнение (18.4) принимает вид $r_c = 20b$. Если $G' = 10G$, а $b = b'$, то $r_c = 2b$. Допустим, что частицы не содержат дислокаций, тогда можно сделать вывод, что подобные некогерентные частицы не будут срезаться напряжением, равным пределу текучести металлической матрицы, если их модуль упругости заметно превышает модуль упругости матрицы, а диаметр $\geq 100 \text{ \AA}$. Если кристаллическая структура матрицы и частицы различны, но их элементы скольжения взаимно параллельны, то возможно, что величина γ будет меньше $0,03G'b'$. Этим же можно объяснить результаты работы Хорнбогена и Гленна [183], которые наблюдали срез частиц г. ц. к. меди диаметром $\approx 200 \text{ \AA}$ в о. ц. к. железе при малых деформациях. Плоскости и направления скольжения частиц меди были параллельны соответствующим элементам матрицы, а векторы скольжения примерно одинаковы.

Предположим теперь, что частицы не совершенны и содержат дислокации. Если векторы Бюргерса скользящей дислокации в частице и матрице различны, тогда частица, претерпевшая сдвиг, будет содержать не высокоэнергетическую поверхность раздела по всей плоскости скольжения, а кольцо дислокации с вектором Бюргерса $|b_p - b_m|$ на этой поверхности. Энергия такой петли будет примерно равна

$$\frac{G''|b_p - b_m|^2}{4\pi} \Phi \ln \frac{r}{2b} \cdot 2\pi r,$$

где b_p и b_m — соответственно векторы скольжения частицы и матрицы; G'' — средний модуль сдвига матрицы и частицы (остальные обозначения даны в разделе 15).

Допустим, что частицы с радиусом больше 1 мкм содержат дислокации (косвенным доказательством этого служат эксперименты на нитевидных кристаллах). Тогда после оценки логарифмического члена приведенное выше выражение примет вид

$$6G''|b_p - b_m|^2 r.$$

Если частицы претерпевают сдвиг, когда в плоскости скольжения матрицы проходит одна дислокация, то работа, затраченная приложенными напряжениями на перемещение дислокации на расстояние $2r$, должна равняться энергии петли дислокации, появившейся вокруг частицы. В этом случае приложенное напряжение, необходимое для среза частицы, определяется из выражения

$$\tau_c b d 2r = 6G'' |b_p - b_m|^2 r$$

или

$$\tau_c = \frac{3G'' |b_p - b_m|^2}{bd}. \quad (18.5)$$

Отсюда видно, что величина τ_c не зависит от размера частиц.

Поэтому, если напряжение, определяемое из выражения (18.5), меньше напряжения, определяемого уравнением (18.1), т. е.

$$\frac{Gb}{d} > \frac{3G'' |b_p - b_m|^2}{bd} \quad (18.6)$$

или

$$Gb^2 > 3G'' |b_p - b_m|^2,$$

то скорее будет происходить срез частиц, а не прохождение дислокаций в матрице между частицами. Неравенство (18.6) будет выполняться, если $|b_p - b_m| < b_m$; этот случай очень распространен. Из вышеизложенного ясно, что большие некогерентные частицы будут деформироваться вместе с матрицей, если они содержат дислокации, которые закреплены не намного прочнее, чем дислокации матрицы. В частности, если металлический кристалл содержит более крупные частицы другого металла, достаточно большие, чтобы в них присутствовали дислокации, частицы второго металла будут деформироваться вместе с матрицей.

Полностью когерентные частицы обычно претерпевают сдвиг, хотя могут и не содержать дислокаций. Если их строение не достаточно упорядоченное, то это положение справедливо, так как если петля дислокации образуется вокруг частицы второй фазы, как это показано на рис. 128, она будет иметь энергию, равную примерно

$$\frac{1}{2} Gb^2 \cdot 2\pi r \approx 3Gb^2 r.$$

Энергия системы при этом может быть уменьшена путем сдвига частицы на расстояние b_c (где b_c — вектор скольжения когерентной частицы) и стягиванием дислокационной петли до нуля. На поверхности раздела останется петля с вектором Бюргерса $|b_m - b_c|$ и энергией, равной примерно для частицы радиусом в несколько сотен ангстрем $3G'' |b_m - b_c|^2 r$. Так как для когерентной частицы $|b_m - b_c|^2 \ll b_m^2$, то петля всегда будет стягиваться.

Для частично когерентных частиц и когерентных частиц с достаточно упорядоченным строением (не содержащих дислокаций) возникает весьма интересный случай, при котором малые частицы претерпевают сдвиг, а большие нет. Это связано с тем, что сдвиг частично когерентных частиц или полностью упорядоченных когерентных частиц на расстояние, равное вектору скольжения матрицы, будет приводить к образованию высокоэнергетической поверхности раздела внутри частицы. Тогда, чтобы решить вопрос, будут ли частицы испытывать сдвиг, можно воспользоваться соображениями, аналогичными тем, с помощью которых выведена формула (18.3). Значение γ для полностью упорядоченной когерентной частицы примерно равно $0,1 \text{ Дж/м}^2$ (100 эрг/см^2). Из уравнения (18.3) следует, что в зависимости от точной величины значений G и b частицы диаметром до 200 \AA претерпевают сдвиг. Частично когерентные частицы ведут себя аналогичным образом. В этих двух случаях можно ожидать, что частицы второй фазы малых размеров будут испытывать сдвиг и начальное напряжение текучести будет равно напряжению, необходимому для прохождения дислокаций сквозь частицы, однако при больших размерах первые дислокации, движущиеся в матрице, будут проходить между частицами и, следовательно, начальное напряжение текучести будет определяться критерием Орована. При дальнейшем укрупнении частиц предел текучести уже не зависит от размера частиц и снижается с увеличением расстояния между частицами.

Проведенный анализ объясняет результаты, показанные на рис. 103 для кристаллов сплава $\text{Al} + 1,6\% \text{ Cu}$, состаренных при 190° C . После 2 ч старения выделившиеся частицы представляют собой главным образом θ'' -фазу, а после старения в течение 100 ч — в основном θ' -фазу. В первом случае приведенное критическое напряжение сдвига велико и дислокации проходят через частицы θ'' -фазы. Когда θ'' -фаза в процессе старения переходит в θ' -фазу, вначале изменений не происходит, но с увеличением размера пластин θ' -фазы достигается радиус, при котором первые дислокации в матрице не проходят через частицы θ' -фазы. С этого момента приведенное критическое напряжение сдвига начинает снижаться и одновременно начинает возрастать скорость деформационного упрочнения. После 10 ч старения приведенное критическое напряжение сдвига мало и на электронных микрофотографиях уже не видно деформированных частиц, в то же время многие дислокации задерживаются на поверхности раздела частица — матрица (раздел 14). В этом интервале выдержек старения, т. е. между 40 и 100 ч, поведение сплава различное. И, действительно, на электронных микрофотографиях видны участки с частицами различных размеров и разными расстояниями между ними. Падение приведенного критического напряжения сдвига между 40 и 100 ч старения невозможно иден-

тифицировать со снятием когерентных искажений, так как последние наблюдаются после 40 ч старения не более часто, чем после 100 ч.

До сих пор рассматривали вопрос, будут ли частицы выделившейся фазы испытывать сдвиг при достижении предела текучести образца. Обнаружено, что не следует ожидать сдвига упорядоченных некогерентных частиц с модулем упругости, превышающим модуль матрицы, а также сдвига больших частично когерентных частиц. Это согласуется с металлографическими наблюдениями, приведенными в разделе 14. Однако при дальнейшем деформировании в результате увеличения количества дислокационных петель, окружающих частицы, недеформированные частицы второй фазы будут испытывать все возрастающие напряжения. Вопрос о последующем сдвиге частицы может быть решен, если известны все свойства выделившихся частиц и расположение дислокаций в окружающей матрице. Однако в некоторых случаях начальное напряжение текучести сплава, упрочненного частицами выделений второй фазы, определяется только расстоянием между частицами. Металлографические наблюдения на образцах после весьма малых деформаций обнаруживают деформированные частицы.

Небольшие (≤ 1 мкм в диаметре) керамические частицы или частицы интерметаллических соединений в металлической матрице, по-видимому, не деформируются даже при максимальных деформациях. Это можно представить следующим образом. Примем, что частицы совершенные, т. е. не содержат дислокаций. Показано, что это в действительности наблюдается при выделении некоторых карбидов в сталях [413]. Тогда первая дислокация, движущаяся в матрице, не будет срезать частицы, а оставит вокруг нее дислокационную петлю. С развитием деформации количество петель вокруг частиц будет возрастать, как это следует из теории Фишера, Харта и Прая [385]. При этом напряжение, действующее на частицу, увеличивается и, когда вокруг частицы образуется N петель, как это показано на рис. 131, *а* и *б*, напряжение в центре частицы имеет величину

$$\frac{NGb}{r},$$

где G и b являются характеристиками матрицы.

Если строение частицы совершенно и она резко отлична по кристаллической структуре от металлической матрицы, должно быть достигнуто напряжение порядка теоретического предела прочности ($G'/30$), прежде чем частица будет деформироваться. Принимая n достаточно большим, можно допустить указанное возрастание напряжения, но тогда объемы матрицы в радиусе r вокруг частиц будут испытывать действие напряжения той же величины.

Так как $G < G'$, теоретическая прочность матрицы будет превышена раньше, чем достигнута теоретическая прочность частиц. Если это наблюдается в значительном объеме, то в совершенной решетке могут генерироваться дислокации и течение материала матрицы возникнет вблизи частиц. Поэтому нельзя ожидать деформации совершенных частиц, находящихся в менее прочной матрице, по крайней мере, для рассмотренного типа частиц сферической формы. Конечно, достижение теоретической прочности в матрице может оказаться необязательным. Даже если не учитывать ограничение напряжения вблизи частиц второй фазы, обусловленное образованием призматических петель дислокаций на частице (раздел 17), и пренебречь возможностью переползания дислокаций в матрице, то и в этом случае остается возможность снятия напряжения вокруг частиц в результате разрушения (растрескивания) по границе раздела частица — матрица.

Весьма сложной является следующая первостепенная по своей важности проблема: будет ли достигнута теоретическая прочность матрицы прежде, чем раскроется трещина на поверхности раздела. Стро [414, 415] рассмотрел, будут ли при этом в совершенной решетке, расположенной вблизи нагромождения дислокаций, генерироваться новые дислокации, или в материале возникнет трещина. Он заключил, что ответ на этот вопрос не может быть дан на основании только теоретических соображений. Решение этой проблемы также зависит от величины поверхностной энергии металла. В случае, если рассматриваются петли дислокаций вблизи частиц второй фазы, естественным местом для зарождения трещины является поверхность раздела частица — матрица. Освобождаемая поверхностная энергия не будет равна поверхностной энергии матрицы γ_m , а может быть представлена так:

$$\gamma_{\text{эфф}} = \gamma_p + \gamma_m - \gamma_{pm},$$

где γ_p — собственно поверхностная энергия частицы; γ_{pm} — энергия поверхности раздела частица — матрица; $\gamma_{\text{эфф}}$ — функция угла θ (угла контакта между частицей и матрицей):

$$\gamma_{\text{эфф}} = \gamma_m (1 + \cos \theta).$$

Если угол θ велик, то $\gamma_{\text{эфф}}$ может быть мала и можно ожидать трещинообразования до достижения теоретической прочности матрицы. Например, угол контакта между жидкой медью и твердым Al_2O_3 равен 170° [416]. Если экстраполяция этого результата на случай твердого состояния справедлива, то можно ожидать, что растрескивание по поверхности раздела будет лимитировать напряжения, развивающиеся вокруг частиц. Если θ мал, $\gamma_{\text{эфф}}$ может превысить величину γ_m , и тогда максимальные напряжения будут ограничиваться либо достижением теоретиче-

ской прочности матрицы, либо зарождением трещин в матрице. Таким образом, не следует ожидать разрушения частицы второй фазы, если она совершенна, обладает значительно большим модулем сдвига, чем матрица, и имеет приблизительно сферическую форму.

При наличии совершенных частиц керамической фазы в виде длинных иглообразных кристаллов с большим модулем сдвига матрица не сможет значительно деформироваться в направлении расположения игл из-за эффектов трения на поверхности раздела. Предел текучести матрицы при этом меняется; даже если приложены напряжения, превышающие предел текучести свободной от включений матрицы, пластического течения не будет наблюдаться вплоть до разрушения самих частиц, когда ломается уже весь образец.

19. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Результаты, приведенные в разделах 3, 4 и 5, показывают, что концентрация вакансий в сплаве при температуре гомогенизации, а также их распределение и аннигиляция после закалки контролируют низкотемпературное старение сплавов. Эти параметры наряду с содержанием растворенного элемента, временем и температурой старения являются переменными, определяющими характер процесса выделения.

Концентрация и распределение вакансий зависят от температуры гомогенизации, содержания растворенных элементов (включая содержание примесей), скорости закалки и среды, а также от формы и размеров образца. Так как эти условия в прошлом редко стандартизировали, возникают трудности в сопоставлении экспериментальных результатов, которое на первый взгляд кажется очень простым.

Концентрация вакансий влияет как на кинетику процесса выделения, так и на морфологию и распределение выделений второй фазы. Интерпретация кинетики процесса, по-видимому, не вызывает затруднений. Начальная скорость образования зон Гинье—Престона может быть предсказана, если известна избыточная концентрация вакансий (см. 3.3). Средний размер зон после начального периода быстрого роста зависит от исходной концентрации вакансий и средней продолжительности жизни. Максимальный размер зон обычно получается при наибольшей концентрации вакансий, при которой еще не происходит гомогенного зарождения новых стоков вакансий, например дислокационных петель. После начального периода быстрого роста наблюдается период установившегося роста со значительно меньшей скоростью, который поддерживается в течение длительного времени при низких температурах (например, вблизи комнатной температуры для алюминиевых сплавов). Кинетика этого процесса, по-видимому, контролируется энергией связи между зонами и вакансиями. Влияние возврата, ступенчатой закалки и хо-

лодной обработки, предшествующей старению, качественно поняты.

Устранение избыточных вакансий приводит к плотности дислокаций порядка $10^9 \div 10^{10}$ линий на 1 см^2 , т. е. значительно большей, чем плотность дислокаций, наблюдаемая в отожженном материале. Эти дислокации не контролируют напряжение текучести, но часто действуют как предпочтительные места зарождения для выделения промежуточных фаз, и поэтому приводят к гетерогенному распределению частиц внутри кристалла. До сих пор, однако, не существует доказательств влияния дислокаций на образование зон Гинье—Престона, хотя в принципе оно должно существовать, если зоны обладают собственным полем деформаций.

Изменение прочности сплавов, упрочняемых старением, может быть качественно описано следующим образом [396]. Начальная прочность сплава равна прочности пересыщенного твердого раствора. Первые выделившиеся частицы когерентны с матрицей и невелики, следовательно, пересекаются дислокациями, движущимися в матрице. Если первые выделившиеся частицы очень малы (по крайней мере, в одном направлении), прочность также значительно зависит от температуры. Предел текучести на этой стадии определяется напряжением, необходимым для прохождения дислокаций через препятствия, и скорость деформационного упрочнения почти не отличается от скорости упрочнения твердого раствора, у которого в процессе деформирования выделения частиц второй фазы не наблюдается. Работа продвижения дислокаций через препятствия может контролироваться любым из факторов, подробно рассмотренных в разделе 15, например, когерентными напряжениями, внутренней упорядоченностью частиц второй фазы и эффектами поверхности раздела. Так как выделяющиеся частицы растут и, возможно, меняют свою внутреннюю структуру или природу поверхности раздела с матрицей, работа пересечения каждой частицы увеличивается. В конце концов дислокации начинают проходить между частицами, вместо того, чтобы пересекать их. Дальнейшее увеличение расстояния d между частицами приводит к уменьшению прочности, причем предел текучести изменяется пропорционально изменению величины $1/d$, т. е. в соответствии с уравнением (15.15), если обеспечиваются необходимые условия, удовлетворяющие критерию Орована.

Эта последовательность изменения предела текучести схематически иллюстрируется рис. 134. При небольшой продолжительности старения приложенное напряжение τ_0 , необходимое для прохождения дислокаций между частицами, значительно больше, чем измеренный предел текучести. Изменение τ_0 в процессе старения обозначено на рис. 134 пунктирной кривой. После длительного старения величина τ_0 контролирует предел текучести. Параллельно с уменьшением предела текучести скорость дефор-

мационного упрочнения растет, если частицы обладают достаточной прочностью; течение становится турбулентным, так как вблизи частиц образуются либо дислокационные петли с вектором Бюргерса матрицы, либо дислокации поверхности раздела. Это приводит к созданию высокой плотности дислокаций, что препятствует дальнейшему развитию скольжения. Объяснение перестаривания с помощью критерия Орована невозможно, если при старении проходит рекристаллизация, когда все жесткие частицы размещаются по границам зерен вязкой матрицы, или если окончательные продукты выделения обладают невысокой прочностью.

С определенным приближением (точность которого лежит в пределах 25%) можно объяснить прочность монокристаллов сплавов Al—Cu, содержащих зоны Гинье—Престона и θ'' -фазу, сплавов Al—Ag, содержащих зоны Гинье—Престона, и некоторых сплавов, содержащих дисперсные твердые частицы. Кроме того, соответствующие эксперименты должны помочь объяснить таким же способом прочность некоторых других сплавов. В сплавах, в которых границы зерен оказывают заметное влияние на структуру выделяющихся частиц, наблюдается значительное различие в прочности, а наиболее часто — в вязкости поли- и монокристаллов. Не существует никаких расчетов влияния структуры границ зерен на прочность сплавов. Однако процесс выделения по границам зерен качественно ясен и, по-видимому, имеются некоторые возможности уменьшения гетерогенности выделения вблизи границ (см. раздел 4.5).

Вероятно, наиболее непонятным в процессе дисперсионного твердения сплавов является последовательность выделения и факторы, определяющие ее. Известны два основных типа процессов выделения: спинодальный распад и превращение путем зарождения и роста частиц второй фазы. Имеются металлографические доказательства существования обоих процессов. Качественно процесс выделения развивается скорее по пути с наименьшей энергией активации, чем по пути максимального уменьшения свободной энергии. Поэтому небольшие промежуточные выделения, известные как зоны Гинье—Престона, являются характерной особенностью дисперсионно упрочняемых систем, в которых размеры атомов матрицы и растворенного вещества различаются не более, чем на 12%, и частицы равновесной фазы имеют относительно простое кристаллическое строение. Для

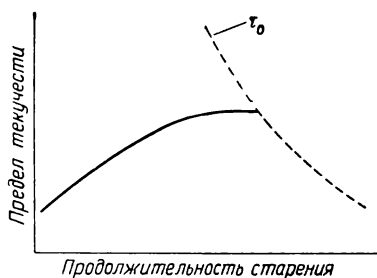


Рис. 134. Схема, показывающая зависимость предела текучести сплава от продолжительности старения для типичных, упрочняемых старением систем

образования зон Гинье—Престона требуется очень малая энергия активации, и поэтому сплав полностью распадается непосредственно после закалки или после кратковременного низкотемпературного старения. Последующее старение вызывает дальнейший рост зон Гинье—Престона с небольшими изменениями объемной доли частиц, если размер частиц не влияет существенным образом на растворимость второго компонента в твердой матрице.

Большинство сплавов обнаруживают одну или более форм переходных выделений, но факторы, определяющие их появление, неизвестны. Некоторые промежуточные частицы стабильны только в том случае, если зарождаются на дислокациях. Вся последовательность выделений может быть описана серией диаграмм метастабильных фаз, на основе которых может быть дано объяснение явления обратного растворения.

Рассмотрим некоторые критерии для выбора высокопрочных сплавов. Для повышения предела текучести необходима максимальная прочность самого твердого раствора, содержащего выделения. Наибольшей прочностью обладают упорядоченные твердые растворы, и хотя в типичных упрочняемых старением сплавах концентрация второго компонента после старения обычно слишком мала для отчетливого проявления эффектов упорядочения, группировка атомов и частичное упорядочение в твердом растворе будут способствовать повышению предела текучести.

Другим важным фактором является то, что более высокая объемная доля выделившихся частиц дает больший предел текучести, и многие из наиболее удачных сплавов, например никелевые сплавы с добавками титана или алюминия и медные сплавы с бериллием, обнаруживают значительную растворимость в твердом состоянии при высокой температуре, резко уменьшающуюся с понижением температуры, что обуславливает большой объемный процент частиц выделений.

Другим условием высокой прочности является высокая дисперсность частиц. Если частицы крупные (грубые), значительного роста предела текучести не достигается, хотя скорость деформационного упрочнения может быть высока, так же как в перестаренном сплаве. Поэтому свойства материала частиц относительно несутельственны. Частицы, по-видимому, должны выделяться на расстоянии друг от друга менее одного микрона, так как при достижении предела текучести у большинства твердых растворов дислокации могут проходить между далеко стоящими частицами. В связи с этим образование зон Гинье—Престона или промежуточных фаз, по крайней мере частично когерентных с матрицей, существенно для создания хорошо упрочняемого старением сплава. Это вытекает из эффектов, которые зависят от энергии поверхности раздела частица — матрица. Равновесная частица обычно некогерентна с матрицей и, следо-

вательно, обладает высокой поверхностной энергией. Поэтому критический размер зародыша должен быть большим, что препятствует мелкодисперсному выделению частиц. По этой причине такие системы как $\text{Al} - \text{Mg}$ и $\text{Al} - \text{Si}$, в которых не обнаруживаются промежуточные фазы, слабо упрочняются при старении, хотя в первой из них объемный процент выделяющихся частиц достаточно высок.

Внутреннее окисление является исключением из данного правила. В этом случае существенной является высокая теплота образования окислов, обеспечивающая весьма эффективное уменьшение объемной свободной энергии выделений, что допускает образование малых частиц даже при высокой энергии поверхности раздела. Кроме того, большая теплота образования окислов препятствует их укрупнению, так как эффективная растворимость окисла в металлической матрице очень мала. Существует более тонкий эффект высокой энергии границы раздела. Если дислокации в матрице проходят между частицами, на поверхности раздела остаются дислокационные петли и связанные с этим напряжения увеличиваются с уменьшением диаметра частиц (разделы 17 и 18). Если поверхность раздела обладает высокой энергией, то здесь будут раскрываться трещины и пластичность сплава будет ограничена. Когда выделяющиеся частицы малы, то возможность такого разрушения устраняется, если дислокации способны пересекать частицы. Когда выделяются жесткие керамические частицы или интерметаллиды, подвижность дислокаций в которых низка, образуется сплав, в котором дислокации матрицы проходят между частицами, т. е. матрица как бы течет вокруг частиц выделений. При этом большое значение имеет форма частиц и, если они имеют вид длинных игл или тонких пластин, возникают силы трения, препятствующие течению матрицы.

Если кристаллическая структура частицы второй фазы аналогична структуре металлической матрицы, то дислокация срезает частицу. Поэтому здесь основной вклад в предел текучести вносят когерентные напряжения на поверхности раздела частица — матрица, внутренние дислокации, возникающие при срезе частиц второй фазы, и энергия связи ближайших соседей в плоскости скольжения. Высокая энергия связи и большая разница атомных радиусов обычно несовместимы в бинарных сплавах. Однако в тройных системах можно найти два элемента, которые порознь легко растворяются в третьем, а вместе образуют стабильные фазы, например, системы $\text{Al} - \text{Zn} - \text{Mg}$ и $\text{Al} - \text{Mg} - \text{Si}$. Возможности этих сплавов используются еще мало.

Энергия поверхности раздела частица — матрица, по-видимому, является параметром, оказывающим наибольшее влияние как на структуру, так и на механические свойства. Если это учесть, то становится очевидным, что не следует довольствоваться «естественным» распределением частиц выделений в сплаве,

а необходимо пытаться специально обеспечить искусственные места зарождения выделений, такие как дислокации или группы вакансий, и изменять поверхностную энергию малыми добавками элементов (как, например, это имеет место в системе $\text{Al} - \text{Cu} - \text{Cd}$).

Зарождение выделяющихся частиц оказывает также существенное влияние на развитие структурных неоднородностей по границам зерен, приводящих к уменьшению прочности. Поэтому, несмотря на высокую прочность и пластичность монокристаллов, поликристаллы того же сплава оказываются хрупкими и недостаточно прочными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hardy H. K., Heal T. J. Progress in Metal Physics, vol. 5, p. 143, Pergamon Press, 1954.
2. Hirsch P. B., Horne R. W., Whelan M. J. Phil Mag., 8, 1956, 1, 677.
3. Bollmann W. Phys. Rev., 1956, 103, 1588.
4. Castaing R. Rev. Met., 1955, 52, 669.
5. Nicholson R. B., Nutting J. Phil. Mag., 8, 1958, 3, 531.
6. Nabarro F. R. N. Proc. Phys. Soc., 1940, 52, 90.
7. Nabarro F. R. N. Proc. Roy. Soc., 1940, A 175, 519.
8. Barrett C. S. Structure of Metals, McGraw-Hill, 1952, p. 548.
9. Boas W., MacKenzie J. K. Progress in Metal Physics, Pergamon Press, Vol. 2, 1950, p. 90.
10. Friedel J. Les Dislocations, Gauthier Villars, 1956.
11. Brooks H. Metal Interfaces, ASM, 1952, p. 20.
12. Livingston J. D. Trans. AIME, 1959, 215, 566.
13. Baker R. G., Brandon D. G., Nutting J. Phil. Mag., 8, 1959, 4, 1339.
14. Blatt F. J. Phys. Rev., 1955, 99, 1708.
15. Blatt F. J. Phys. Rev., 1956, 103, 1905.
16. Dexter D. L. Phys. Rev., 1952, 87, 768.
17. Broom T., Ham R. K. Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys, p. 41, Institute of Metals, 1958.
18. Hunter S. C., Nabarro F. R. N. Proc. Roy. Soc., 1953, A 220, 542.
19. Seeger A., Stehle H. Z. Physik, 1956, 146, 242.
20. Geisler A. H. Phase Transformations in Solids, John Wiley, 1951, p. 387.
21. Turnbull D., Rosenbaum H. S., Treafis H. N. Acta Met., 1960, 8, 277.
22. Takamura J. Metal Physics, 1956, 2, 112.
23. De Sorbo W., Turnbull D. Acta Met., 1959, 7, 83.
24. Simmons R. O., Balluffi R. W. Phys. Rev., 1960, 117, 52.
25. Bradshaw F. S., Pearson S. Phil. Mag., 8, 1957, 2, 94.
26. Panzeri C., Federighi T. Phil. Mag., 8, 1958, 3, 1223.
27. Takamura J. Acta Met., 1961, 9, 547.
28. Cottrell A. H. Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys, Institute of Metals, 1958, p. 1.
29. Kuhlmann-Wilsdorf D. Phil. Mag., 8, 1958, 3, 125.
30. Hirsch P. B., Silcox J., Smallman R. E., Wastmacott K. H. Phil. Mag., 8, 1958, 3, 897.

31. Kuhlmann-Wilsdorf D., Wilsdorf H. G. F., *J. Appl. Phys.*, 1960, 31, 516.
32. Silcox J., Whelan M. J. *Phil. Mag.*, 8, 1960, 5, 1.
33. Wintenberger M. M. Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys, Institute of Metals, 1958, p. 201.
34. Wintenberger M. M. *Acta Met.*, 1959, 7, 549.
35. De Sorbo W., Treafitis H. N., Turnbull D. *Acta Met.*, 1958, 6, 401.
36. Clare J. W. H. *Metallurgia*, 1958, 57, 273.
37. Sener C. Proceedings of the International Conference on the Physics of Metals, Amsterdam, 1948, p. 117.
38. Seitz F. *L'Etat Solide*, Inst., Intern. Phys. Solvay, R. Stoops, 1952, p. 401.
39. Federighi T. *Acta Met.*, 1958, 6, 379.
40. Turnbull D. Impurities and Imperfections, ASM, 1955, p. 121.
41. Turnbull D. Defects in Crystalline Solids, Physical Society, 1955, p. 203.
42. Turnbull D. *Solid State Physics*, Vol. 3, Academic Press, 1956, p. 226.
43. Mott N. F. *J. Inst. Metals*, 1937, 60, 267.
44. Fine M. E. *Acta Met.*, 1959, 7, 228.
45. Prakash V., Entwistle K. M. *J. Inst. Metals*, 1958—59, 87, 262.
46. Turnbull D., Cormia R. L. *Acta Met.*, 1960, 8, 747.
47. Turnbull D., Treafitis H. N. *Acta Met.*, 1957, 5, 534.
48. Federighi T., Passari L. *Acta Met.*, 1959, 7, 422.
49. Borelius G. Defects in Crystalline Solids, Phys. Soc., 1955, p. 169.
50. Borelius G., Larsson L. E. The Mechanism of Phase Transformations in Metals, Institute of Metals, 1956, p. 285.
51. Webb M. B. *Acta Met.*, 1959, 7, 748.
52. Nicholson R. B., Nutting J. *Acta Met.*, 1961, 9, 332.
53. Greenwood G. W. *Acta Met.*, 1956, 4, 243.
54. Beerwald A. Z. *Electrochem.*, 1939, 45, 789.
55. Köster W., Knodler A. Z. *Metallk.*, 1953, 44, 495.
56. Köster W., Schule W. Z. *Metallk.*, 1957, 48, 628.
57. Panzeri C., Federighi T. *Acta Met.*, 1960, 8, 217.
58. Gerold V. *Aluminium*, 1961, 37, 583.
59. Gerold V. *Physica Status Solidi*, I, 1961, 37.
60. Gerold V., Schweizer W. Z. *Metallk.*, 1961, 52, 76.
61. Graf R. *Comptes Rendus*, 1959, 249, 1110.
62. Panzeri C., Gatto F., Federighi T. *Acta Met.*, 1957, 5, 50.
63. Westwood A. R. C., Broom T. *Acta Met.*, 1957, 5, 249.
64. Rosenbaum H. S., Turnbull D. *Acta Met.*, 1959, 6, 653.
65. Jagodzinski H., Laves F. Z. *Metallk.*, 1949, 40, 296.
66. Spokas J. J., Slichter C. P. *Phys. Rev.*, 1959, 113, 1462.
67. Nowick A. S. *J. Appl. Phys.*, 1951, 22, 1182.
68. Brick R. M., Philips A. *Trans. AIME*, 1937, 124, 331.
69. Fisher J. C., Hollomon J. H. *Acta Met.*, 1955, 3, 608.
70. Lomer W. M. Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys, Institute of Metals, 1958, p. 79.
71. Silcock J. M. *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 1187.
72. Hart E. W. *Acta Met.*, 1958, 6, 553.
73. Federighi T., Thomas G. *Phil. Mag.*, 8, 1962, 7, 127.
74. Berry B. S. *Acta Met.*, 1959, 7, 741.
75. Lutts A. *Acta Met.*, 1961, 9, 577.
76. Matyas Z. *Phil. Mag.*, 7, 1949, 40, 324.
77. Herman H., Cohen J. B. *Nature*, 1961, 191, 63.
78. Guttman L. *Solid State Physics*, Academic Press, Vol. 3, 1956, p. 146.
79. Walker C. B., Guinier A. *Acta Met.*, 1953, 1, 568.
80. Walker C. B., Blin J., Guinier A. *Comptes Rendus*, 1953, 235,

81. Guinier A. J. *Phys. Radium*, 1942, 8, 122.
82. Guinier A. *Acta Cryst.*, 1952, 5, 51.
83. Hardy H. K., *J. Inst. Metals*, 1951, 79, 321.
84. Heidenreich R. D., *J. Appl. Phys.*, 1949, 20, 993.
85. Nicholson R. B., Thomas G., Nutting J. *Brit. J. Appl. Phys.*, 1958, 9, 23.
86. Tomlinson H. *Phil. Mag.*, 8, 1958, 3, 867.
87. Kelly P. M., Nutting J. *J. Inst. Metals*, 1958—59, 87, 385.
88. Whelan M. J., Hirsch P. B. *Phil. Mag.*, 8, 1957, 2, 1121, 1303.
89. Hirsch P. B., Howie A., Whelan M. J. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1960, A 252, 499.
90. Whelan M. J. *J. Inst. Metals*, 1958—59, 87, 392.
91. Abbe E. *Arch. Mikr. Anat.*, 1837, 9, 413.
92. Smallman R. E., Westmacott K. H., Coiley J. A. *J. Inst. Metals*, 1959—60, 88, 127.
93. Mader S., Simsch E. *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, De Nederlandse Vereniging voor Electronenmicroscopie, 1961, p. 379.
94. Mader S., Seeger A., Simsch E. *Z. Metallk.*, 1961, 52, 785.
95. Silcox J., Hirsch P. B. *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 72.
96. Thomas G., *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 1213.
97. Thomas G., Whelan M. J. *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 511.
98. Westmacott K. H., Hull D., Barnes R. S., Smallman R. E. *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 1089.
99. Nicholson R. B. *The Structure and Properties of Thin Films*, John Wiley, 1960, p. 193.
100. Nicholson R. B., *J. Inst. Metals*, 1960—61, 89, 304.
101. Westmacott K. H., Barnes R. S., Hull D., Smallman R. E. *Phil. Mag.*, 8, 1961, 6, 929.
102. Seitz F. *Advances in Physics*, 1952, 1, 43.
103. Weertman J. *Phys. Rev.*, 1957, 107, 1259.
104. Smallman R. E. *The Metallurgist*, 1960, 1, 146.
105. Mehl R. F., Rhines F. N., von den Steinen K. A. *Metals and Alloys*, 1941, 13, 41.
106. Bückle H. *Z. Electrochemie*, 1943, 49, 238.
107. Guiner A. *Ann. Physique*, 1939, 12, 161.
108. Gerold V. *Z. Metallk.*, 1954, 45, 593 and 599.
109. Silcock J. M., Heal T. J. and Hardy H. K. *J. Inst. Metals*, 1953, 1954, 82, 239.
110. Nicholson R. B., Thomas G., Nutting J. *J. Inst. Metals*, 1958—1959, 87, 429.
111. Saulnier A., Syre R. *Rev. Met.*, 1952, 49, 1.
112. Thomas G., Nutting J. *J. Inst. Metals*, 1953—1954, 82, 610.
113. Thomas G., Nutting J. *The Mechanism of Phase Transformations in Metals*, Institute of Metals, 1956, p. 57.
114. Paganelli M., Dalle Nogare E. *Alluminio*, 1957, 26, 51.
115. Berghezan A. *The Mechanism of Phase Transformations in Metals*, Institute of Metals, 1956, p. 280.
116. Wilsdorf H., Kuhlmann-Wilsdorf D. *Defects in Crystal-line Solids*, *Phys. Soc.*, 1955, p. 175.
117. Hopkins H. H. quoted by Cosslett V. E. *Practical Electron Microscopy*, Butterworths, 1951, p. 197.
118. Castaing R. *Rev. Universelle de Mines*, 9, 1956, 12, 454.
119. Beton R. H., Rollason E. C. *J. Inst. Metals*, 1957—58, 86, 77.
120. Thomas G., Whelan M. J. *Phil. Mag.*, 8, 1961, 6, 1103.
121. Thomas G., Nutting J. *Acta Met.*, 1959, 7, 515.
122. Nicholson R. B. *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, De Nederlandse Vereniging voor Electronenmicroscopie, 1961, p. 375.
123. Nicholson R. B. *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Ed. by C. Thomas, J. Washburn, New York—London, Interscience, 1963.
124. Silcock J. M. *Acta Met.*, 1960, 8, 589.

125. Guinier A. Solid State Physics, Academic Press., vol. 9, 1959, p. 294.
126. Clöcker R., Köster W., Scherb J., Ziegler G. Z. Metallk., 1952, 43, 208.
127. Ziegler G. Z. Metallk., 1952, 43, 213.
128. Geisler A. H., Barrett C. S., Mehl R. F. Trans. AIME, 1943, 152, 182.
129. Koda S., Takeyama T. J. Electron Microscopy, 1953, 1, 39.
130. Леринман П. М., Буйнов Н. Н. Физика металлов и металло-ведение, 1951, вып. 5, с. 279.
131. Fukano Y., Ogawa S. Acta Cryst., 1956, 9, 971.
132. Fukano Y., Ogawa S. J. Phys. Soc. Japan, 1960, 14, 1671.
133. Reimer L. Z. Metallk., 1959, 50, 606.
134. Freise E. J., Kelly A., Nicholson R. B. Acta Met., 1961, 9, 250.
135. Suzuki H. Sci. Rept. Inst. Tohoku Univ., 1949, A 1, 183.
136. Geisler A. H., Hill J. K. Acta Cryst., 1948, 1, 238.
137. Bailey J. E. Phil. Mag., 8, 1960, 5, 833.
138. Garwood R. D., Davies A. L., Ricahrds G. L. J. Inst. Metals., 1959—60, 88, 375.
139. Guinier A. Metaux, corrosion, usure, 1943, 18, 209.
140. Geisler A. H., Barrett C. S., Mehl R. F. Trans. AIME, 1943, 152, 201.
141. Fink W. L., Smith D. W. Trans. AIME, 1937, 124, 162.
142. Lacombe P. Rev. Met., 1944, 41, 180, 217, and 259.
143. Perryman E. C. W., Brook G. B. J. Inst. Metals, 1951, 79, 19.
144. Pearson W. B. Handbook of Lattice Spacings, Pergamon Press, 1958, p. 368.
145. Saulnier A., Mirand P. Rev. Met., 1960, 57, 91.
146. Rosenbaum H. S., Turnbull D. Acta Met., 1959, 7, 664.
147. Rosenbaum H. S., Turnbull D., Alessandrini E. I. Acta Met., 1959, 7, 678.
148. Saulnier A. Mem. Sci. Rev. Met., 1961, 58, 615.
149. Thomas G. J. Inst. Metals, 1961—62, 90, 57.
150. Mondolfo L. F., Gjostein N. A., Levinson D. W. J. Metals, 1956, 8, 1378.
151. Varley P. C., Day M. K. B., Sendorek A. J. Inst. Metals., 1957—58, 86, 337.
152. Polmear I. J. J. Inst. Metals, 1960—61, 89, 51.
153. Polmear I. J. J. Inst. Metals, 1960—61, 89, 193.
154. Thomas G., Nutting J. J. Inst. Metals, 1959—60, 88, 81.
155. Cahn J. W. Acta Met., 1957, 5, 169.
156. Lux E., Bollmann W. Cobalt, 1961, 12, 32.
157. Livingston J. D., Becker J. J. Trans. AIME, 1958, 212, 316.
158. Cupp C. R. Progress in Metal Physics, Pergamon Press, Vol. 4, 1953, p. 151.
159. Wood D. L. Trans. AIME, 1959, 215, 925.
160. Ashby M. F. and Smith G. C. Phil. Mag., 8, 1960, 5, 299.
161. Ashby M. F. Electron Microscopy and the Strength of Crystals, Ed. by C. Thomas, J. Washburn, N.—Y. London, Interscience, 1963.
162. Ashby M. F., Smith G. C. J. Inst. Metals, v. 91, 1963, p. 182.
163. Barnes R. S. Phil. Mag., 8, 1960, 5, 635.
164. Daniel V., Lipson H. Proc. Roy. Soc., 1943, A 181, 368.
165. Guinier A. Acta Met., 1955, 3, 510.
166. Bidermann E., Kneller E. Z. Metallk., 1956, 47, 289.
167. Tufon, P. J., Nicholson R. B. Proceedings of the Fifth International Congress for Electron Microscopy, Academic Press, Vol. 1, 1962, CC9.
168. Leslie W. C., Fisher R. M., Sen N. Acta Met., 1959, 7, 632.
169. Pitsch W., Schrader A. Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, 485.

170. Hale K. F., McClean D. Exeter Conference of the Institute of Physics Electron Microscopy Group, 1959.
171. Hale K. F., McClean D. Nottingham Conference of the Institute of Physics Electron Microscopy Group, 1961.
172. Hale K. F., McLean D., *Nature*, V. 201, 1964, p. 201.
173. Hull D., Mogford I. L., *Phil. Mag.*, 8, 1961, 6, 535.
174. Smith E. Annual Meeting of the Electron Microscope Society of America, 1960.
175. Brinkman J. A. *Amer. J. Phys.*, 1956, 24, 246.
176. Leslie W. C. *Acta Met.*, 1961, 9, 1004.
177. Jack K. H., Maxwell D. J. *Iron and Steel Inst.*, 1952, 170, 254.
178. Jack K. H. *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A 208, 200.
179. Berghezan A., Fourdeux A. J. *Inst. Metals*, 1960—61, 89, 31.
180. Segall R. L. *Acta Met.*, 1961, 9, 675.
181. Hornbogen E. J. *Appl. Phys.*, 1961, 32, 135.
182. Hornbogen E. Z. *Metallk.*, 1961, 52, 47.
183. Hornbogen E., Glenn R. C. *Trans. AIME*, 1960, 218, 1064.
184. Turnbull D. *Acta Met.*, 1955, 3, 55.
185. Manenc J. *Rev. Met.*, 1957, 54, 867.
186. Bückle C., Genty B., Manenc J. *Rev. Met.*, 1959, 56, 247.
187. Manenc J. *Acta Cryst.*, 1957, 10, 259.
188. Manenc J. *Acta Met.*, 1959, 7, 124.
189. Mihalisin J. R., Decker R. F. *Trans. AIME*, 1960, 218, 507.
190. Merrick H. F., Nicholson R. B. *Proceedings of the Fifth International Congress for Electron Microscopy*, Academic Press, Vol. 1, 1962, K8.
191. Hagel W. C., Beattie H. J. *Precipitation Processes in Steels*, Iron and Steel Institute, 1959, p. 98.
192. Fell E. A., Mitchell W. I., Wakeman D. W. *Structural Process in Creep*, Iron and Steel Institute, 1961, p. 136.
193. Mihalisin J. R., Carroll K. G. *Symposium on Electron Metallography*, ASTM, 1958, p. 68.
194. Pickering F. B. *Precipitation Processes in Steels*, Iron and Steel Institute, 1959, p. 132.
195. Blackburn M. J. Ph. D. Thesis. Cambridge University, 1962.
196. Dehlinger U. Z. *Metallk.*, 1960, 51, 353.
197. Thomas G. 4th Int. Cong. on Electron Microscopy, Springer-Verlag, 1960, p. 603.
198. Nutting J., Arrowsmith J. M. *Structural Processes in Creep*, Iron and Steel Institute, 1961, p. 147.
199. Heidenreich R. D. *Acta Met.*, 1955, 3, 79.
200. Cottrell A. H. *Relation of Properties to Microstructure*, 1954, ASM, p. 131.
201. Thomas G. J. *Inst. Metals*, 1960—61, 89, 287.
202. Hardy H. K. J. *Inst. Metals*, 1954—55, 83, 337.
203. Zener C. *Trans. AIME*, 1956, 167, 550.
204. Cahn J. W. *Acta Met.*, 1959, 7, 18.
205. Gayler M. L. V. J. *Inst. Metals*, 1946, 72, 243.
206. Arrowsmith J. M. Ph. D. Thesis, Cambridge University, 1961.
207. Baker R. G., Nutting J. *Precipitation Processes in Steels*, Iron and Steel Institute, 1959, p. 1.
208. Schrader A. *Rev. Universelle de Mines*, 9, 1956, 12, 537.
209. Guinier A. J. *Metals*, 1956, 8, 673.
210. Preston G. D. *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A 167, 526.
211. Gerold V. *Acta Cryst.*, 1958, 11, 230.
212. Toman K. *Acta Cryst.*, 1955, 8, 587.
213. Toman K. *Acta Cryst.*, 1957, 10, 187.
214. Toman K. *Acta Cryst.*, 1960, 13, 60.
215. Gerold V. Z. *Metallk.*, 1955, 46, 623.
216. Baur R., Gerold V. Z. *Metallk.*, 1961, 52, 671.
217. Baur R., Gerold V. *Acta Met.*, 1962, 10, 637.

218. Graf R. Comptes Rendus, 1956, 242, 1311 and 2834.
219. Graf R. Comptes Rendus, 1957, 244, 337.
220. Graf R. J. Inst. Metals, 1957—58, 86, 534.
221. Schmalzried H., Gerold V. Z. Metallk., 1958, 49, 291.
222. Gerold V., Haberkorn H. Z. Metallk., 1959, 50, 568.
223. Lambot H. Rev. Met., 1950, 47, 709.
224. Silcock J. M. J. Inst. Metals, 1960—61, 89, 203.
225. Hardy H. K., Heal T. J. Mechanism of Phase Transformation in Metals, Institute of Metals, 1956, p. 1.
226. Silcock J. M. Acta Cryst., 1956, 9, 86.
227. Silcock J. M., Heal T. J. Acta Cryst., 1956, 9, 680.
228. Silcock J. M., Heal T. J., Hardy H. K. J. Inst. Metals, 1955—56, 84, 23.
229. Silcock J. M. J. Inst. Metals, 1959—60, 88, 357.
230. Daniel V., Lipson H. Proc. Roy. Soc., 1948, A 192, 575.
231. Hargreaves M. E. Acta Cryst., 1949, 2, 259, 1951, 4, 301.
232. Балли Д. и Захарова М. И. ДАН СССР, 1954, 96, 453 и 457.
233. Tiedema T. J., Bouman J., Burgers W. G. Acta Met., 1957, 5, 310.
234. Geisler A. H., Newkirk J. B. Trans. AIME, 1944, 180, 101.
235. Van der Toorn L. J. Acta Met., 1960, 8, 715.
236. Hillert M., Cohen M., Averbach B. L. Acta Met., 1961, 9, 536.
237. Hillert M. Acta Met., 1961, 9, 525.
238. Cahn J. W. Acta Met., 1961, 9, 795.
239. Cahn J. W. Acta Met., 1962, 10, 179.
240. Bückle C., Manenc J. Mem. Sci. Rev. Met., 1960, 57, 435.
241. Graf R., Genty B. Comptes Rendus, 1960, 251, 2517.
242. Багаряцкий Ю. А., Тяпкин Ю. Д. Кристаллография, 1960, 5, 535.
243. Багаряцкий Ю. А., Тяпкин Ю. Д. Кристаллография, 1960, 5, 882.
244. Beton R. H., Rollason E. C. J. Inst. Metals, 1957—58, 86, 85.
245. Graf R. J. Inst. Metals, 1957—58, 86, 534.
246. Fine M. E., Chiou C. Trans. AIME, 1959, 212, 553.
247. Heidenreich R. D., Nesbitt E. A. J. Appl. Phys., 1952, 23, 352.
248. Ham F. S. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 6, 335.
249. Herman H., Fine M. E. Trans. AIME, 1960, 218, 44.
250. Bean C. P., Livingston J. D., Rodbell D. S. Acta Met., 1957, 5, 682.
251. Gaunt P. Phil. Mag., 8, 1960, 5, 1127.
252. Campbell R. B., Muldower L. Phil. Mag., 8, 1961, 6, 531.
253. Gaunt P., Silcox J. Phil. Mag., 8, 1961, 6, 1343.
254. Biedermann E., Kneller E. Z. Metallk., 1956, 47, 760.
255. Hardy H. K. J. Inst. Metals, 1955—56, 84, 429.
256. Hardy H. K. J. Inst. Metals, 1951—52, 80, 483.
257. Kimura H., Hasiguti R. R. Acta Met., 1961, 9, 1076.
258. Hardy H. K. J. Inst. Metals, 1950—51, 78, 657.
259. Nicholson R. B. J. Inst. Metals, 1961—62, 90, 185.
260. Berghезан A. Comptes Rendus, 1951, 232, 1560.
261. Murakami Y., Kawano O. Mem Faculty Eng. Kyoto Univ., 1959, 21, 393.
262. Wilson D. V. J. Iron and Steel Inst., 1954, 176, 28.
263. Stubbington C. A. J. Inst. Metals, 1959—60, 88, 227.
264. Gibbs J. W. Collected Works, Yale University Press, Vol. 1, 1948, pp. 105 and 252.
265. Dehlinger U. Chemische Physik der Metalle und Legierungen, Akademische Verlagsgesellschaft mbH, 1939.
266. Cahn J. W., Hilliard J. E. J. Chem. Phys., 1958, 28, 258 and 31, 1959, 688.
267. Van der Toorn L. J., Tiedema T. J. Acta Met., 1960, 8, 711.
268. Borelius G., Larsson L. E. Arkiv Fysik, 1956, 11, 137.

269. Gayler M. L. V. J. Inst. Metals, 1922, 28, 213.
270. Конобеевский С. Т. Экспериментальная и теоретическая физика. 1943, № 6, с. 185—214.
271. Köster W., Braumann F. Z. Metallk., 1952, 43, 193.
272. Dehlinger U., Knapp H. Z. Metallk., 1952, 43, 223.
273. Dehlinger U., Franz H. Z. Metallk., 1957, 48, 176.
274. Meijering J. L. Rev. Met., 1952, 49, 906.
275. Williams R. O. Trans. ASM, 1958, 50, 562.
276. Franz H., Kröner E. Z. Metallk., 1955, 46, 639.
277. Seeger A. Handbuch der Physik, Springer—Verlag, Vol. 7 (2), 1958, p. 1.
278. Honeycombe R. W. D. Progress in Materials Science, Pergamon Press, Vol. 9, 1961, p. 93. Есть русский перевод: Хоникомб Р. В. Влияние температуры и легирующих элементов на деформацию металлических монокристаллов. Перевод с англ. Фридмана З. Г. и Марьяновской Т. С., М., Металлургия, 1964.
279. Linde J. O., Lindell B., Ståde C. H. Archiv fur Fysik 2, 1950, 89.
280. Linde J. O., Edwardson S. Archiv fur Fysik, 1954, 8, 511.
281. Jaoul B., Bricot I. Revue de Métallurgie, 1955, 52, 629.
282. Levine E. D., Sheely W. F., Nash R. R. Trans. AIME, 1959, 215, 521.
283. Dew-Hughes D., Robertson W. D. Acta Met., 1960, 8, 156.
284. Haessner F. and Schreiber D. Z. Metallk., 1957, 48, 263.
285. Tabor D. Hardness of Metals, Oxford University Press, 1951.
286. Tabor D. Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, 159.
287. Dew-Hughes D. Ph. D. Thesis. Yale University, 1959.
288. Leymonie C. Les Traceurs Radioactifs en Metallurgie Physique, Dunod, 1960, p. 83.
289. Philips V. A., Swain J. A., Eborall R. J. Inst. Metals, 1952—53, 81, 625.
290. Philips V. A. J. Inst. Metals, 1952—53, 81, 649.
291. McReynolds A. W. Trans. AIME, 1949, 185, 32.
292. Lubahn J. D. Trans. AIME, 1949, 185, 202.
293. Cottrell A. H. Phil. Mag., 7, 1953, 44, 829.
294. Greetham G., Honeycombe R. W. K. J. Inst. Metals, 1959—60, 89, 13.
295. Kelly A., Chiou C. Acta Met., 1958, 6, 565.
296. Graf R. Ph. D. Thesis, Paris University, 1955.
297. Matsuura K., Hamaguchi Y., Koda S. J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, 1424.
298. Lassila A. M. S. Thesis, Northwestern University, 1958.
299. Williams H. G. Steel, 1946, 118, 88 and 147.
300. McDonald J. C. Trans. AIME, 1958, 212, 45.
301. Carlsen K. M., Honeycombe R. W. K. J. Inst. Metals, 1954, 83, 449.
302. Byrne J. G., Fine M. E., Kelly A. Phil. Mag., 8, 1961, 6, 1119.
303. Dash J., Fine M. E. Acta Met., 1961, 9, 149.
304. Matsuura K., Koda S. Phil. Mag., 8, 1961, 6, 1531.
305. Kelly A., Lassila A., Sato S. Phil. Mag., 8, 1959, 4, 1260.
306. Parker E. R., Hazlett R. H. Relation of Properties to Microstructure, ASM, 1953, p. 30.
307. Dorn J. E., Pietrowsky P., Tietz T. E. Trans. AIME, 1950, 188, 933.
308. Carreker R. P., Hibbard R. W. Acta Met., 1953, 1, 654.
309. Karnop R., Sachs G. Z. Physik, 1928, 49, 480.
310. Matsuura K., Izumi S., Koda S. J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, 318.
311. Staubwasser W. Acta Met., 1959, 7, 43.
312. Sato S., Kelly A. Trans. AIME, 1959, 215, 413.

313. Hosford W. F. Jr., Fleischer R. L., Backofen W. A. *Acta Met.*, 1960, 8, 187.
314. Diehl J. Z. *Metallk.*, 1956, 47, 331.
315. Hauser J. J., Jackson K. A. *Acta Met.*, 1961, 9, 1.
316. Fleischer R. L., Chalmers B. J. *Mech. Phys. Solids*, 1958, 6, 307.
317. Cottrell A. H., Stokes R. J. *Proc. Roy. Soc.*, 1955, A 233, 17.
318. Kelly A. *Acta Met.*, 1959, 7, 811.
319. Byrne J. G. Ph. D. Thesis, Northwestern University, 1960.
320. Basinski Z. S. *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 393.
321. Meissner J. Z. *Metallk.*, 1959, 50, 207.
322. Jaoul B. J. *Mech. Phys. Solids*, 1961, 9, 69.
323. Clarebrough L. M., Hargreaves M. E. *Progress in Metal Physics*, Pergamon Press, Vol. 8, 1959, p. 1.
324. Haasen P., Kelly A. *Acta Met.*, 1957, 5, 192.
325. Hart E. W. *Relation of Properties to Microstructure*, ASM, 1953, p. 95.
326. Safdar Ali, M., Philips V. A. *Trans. AIME*, 1959, 215, 340.
327. Gregory E., Smith G. C. J. *Inst. Metals*, 1956, 85, 81.
328. Keeler J. H. *Trans. ASM*, 1956, 48, 825.
329. Gensamer M., Pearsall E. B., Pellini W. S., Low J. R. *Trans. ASM*, 1942, 30, 983.
330. Gensamer M., Pearsall E. B., Smith G. V. *Trans. ASM*, 1940, 28, 380.
331. Gensamer M. *Trans. ASM*, 1946, 36, 30.
332. Roberts C. S., Carruthers R. C., Averbach B. C. *Trans. ASM*, 1952, 44, 1150.
333. Shaw R. B., Shepard L. A., Starr C. D., Dorn J. E. *Trans. ASM*, 1953, 45, 249.
334. Hibbard W. R. Jr., Hart E. W. *Trans. AIME*, 1955, 203, 200.
335. Dew-Hughes D., Robertson W. D. *Acta Met.*, 1960, 8, 147.
336. Ashby M. F. Ph. D. Thesis, Cambridge University, 1961.
337. Matsuura K., Koda S. J. *Phys. Soc. Japan*, 1960, 15, 1905.
338. Price R. J., Kelly A. *Acta Met.*, 1962, 10, 980.
339. Bain E. C. *Function of the Alloying Elements in Steel*. American Society for Metals, 1939.
340. Boas W., Honeycombe R. W. K. *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A 188, 427.
341. Bowden F. P. *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Institute of Metals, 1948, p. 275.
342. Jones D. A., Mitchell J. W. *Phil. Mag.*, 8, 1958, 3, 1.
343. Thomas G., Nutting J. J. *Inst. Metals*, 1956—57, 85, 1.
344. Thomas G., Nutting J. J. *Inst. Metals*, 1957—58, 86, 7.
345. Beevers C. J., Honeycombe R. W. K. *Fracture*, John Wiley, 1959, p. 474.
346. Smith G. C., Dewhirst D. W. *Research*, London, 1949, 2, 492.
347. Edeleanu C. J. *Inst. Metals*, 1951—52, 81, 649.
348. Honeycombe R. W. K., Boas W. *Aust. J. Sci. Res.*, 1948, A 1, 70.
349. Koda S., Takeyama T. J. *Phys. Soc. Japan*, 1955, 10, 822.
350. Koda S., Takeyama T. J. *Inst. Metals*, 1956—57, 86, 277.
351. Puttick K. E. J. *Iron Steel Inst.*, 1957, 185, 167.
352. Jan J. P. J. *Appl. Phys.*, 1955, 26, 1291.
353. Sato S., Kelly A. *Acta Met.*, 1961, 9, 59.
354. Elam C. F. *Proc. Roy. Soc.*, 1927, A 115, 133.
355. Rohloff E. Z. *Physik*, 1952, 132, 643.
356. Hahn R., Kneller E. Z. *Metallk.*, 1958, 49, 480.
357. Nicholson R. B., Thomas G., Nutting J. *Acta Met.*, 1960, 8, 172.
358. Swann P. R. *Electron Microscopy and the Strength of Crystals*, Ed. by C. Thomas, J. Washburn, N.-Y.—London, Interscience, 1963.
359. Basinski Z. S. *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A 240, 229.

360. Blewitt T. H., Coltman R. R., Redman J. K. Dislocations and Mechanical Properties of Crystalline Solids. John Wiley, 1957, p. 179.
361. Mott N. F., Nabarro F. R. N. Proc. Phys. Soc., 1940, 52, 86.
362. Mott N. F., Nabarro F. R. N. Rep. Conf. Strength of Solids, Physical Society, 1948, p. 1.
363. Mott N. F., J. Inst. Metals, 1946, 72, 367.
364. Orowan E. Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Institute of Metals, 1948, p. 451.
365. Nabarro F. R. N. Proc. Phys. Soc., 1946, 58, 669.
366. Friedel J. Internal Stresses and Fatigue of Metals, Elsevier, 1959, p. 220.
367. Saada G. Acta Met., 1960, 8, 200.
368. Kelly A., Fine M. E. Acta Met., 1957, 5, 365.
369. Fisher J. C. Acta Met., 1954, 2, 9.
370. Griffith A. A. Phil. Trans. Roy. Soc., 1920, A 221, 163.
371. Williams R. O. Acta Met., 1957, 5, 241.
372. Kelly A. Phil. Mag., 8, 1958, 3, 1472.
373. Williams R. O. Acta Met., 1957, 5, 385.
374. Fleischer R. L. Acta Met., 1960, 8, 598.
375. Fleischer R. L. Acta Met., 1960, 8, 32.
376. Cottrell A. H. Rep. Conf. Strength of Solids, Physical Society, 1948, p. 30.
377. Nix F. C., Shockley W. Rev. Mod. Phys., 1938, 10, 1.
378. Köster W., Scheil H. A. Z. Metallk., 1952, 43, 454.
379. Cottrell A. H. Relation of Properties to Microstructure, ASM, 1953, p. 131.
380. Flinn P. A. Trans. AIME, 1960, 218, 145.
381. Flinn P. A. Acta Met., 1958, 6, 631.
382. Frank F. C., Read W. T. J. Phys. Rev., 1950, 79, 722.
383. Nabarro F. R. N. Advances in Physics, 1, 1952, 269.
384. Ansell G. S. and Lenel F. V. Acta Met., 1960, 8, 612.
385. Fisher J. C., Hart E. W. and Pry R. H. Acta Met., 1953, 1, 336.
386. Ansell G. S. Acta Met., 1961, 9, 518.
387. Eshelby J. D., Frank F. C., Nabarro F. R. N. Phil. Mag., 8, 1951, 42, 351.
388. Mott N. F. Phil. Mag., 8, 1956, 1, 568.
389. Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Металлургиздат, 1958.
390. Seeger A. Phil. Mag., 7, 1954, 45, 771.
391. Friedel J. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, John Wiley, 1956, p. 330.
392. Friedel J. Les Dislocations, Gauthier—Villars, 1956, p. 206.
393. Orowan E. Dislocations in Metals, ASM, 1954, p. 131.
394. Stein D. F., Low J. R. J. Appl. Phys., 1960, 31, 362.
395. Fleischer R. L. Electron Microscopy and Strength of Crystals, Ed. by C. Thomas, J. Washburn, New York—London, Interscience, 1963.
396. Kelly A. Electron Microscopy and Strength of Crystals, Ed. by C. Thomas, J. Washburn, New York—London, Interscience, 1963.
397. Gerold V. Ergeb. der exakt. Naturwiss., 1961, 33, 105.
398. Dash J., Fine M. E. Acta Met., 1961, 9, 794.
399. Turkalo A., Low J. R. Trans. AIME, 1958, 212, 750.
400. Tyson W. Acta Met., v. 11, 1963, № 11, p. 61.
401. Gregory E. Ph. D. Thesis, Cambridge University, 1955.
402. Meiklejohn W. H., Skoda R. E. Acta Met., 1960, 8, 773.
403. Meiklejohn W. H., Skoda R. E. Acta Met., 1959, 7, 675.
404. Dew-Hughes D. Acta Met., 1960, 8, 816.
405. Wilson D. V. Trans. ASM, 1955, 47, 321.
406. Mackenzie J. K. Ph. D. Thesis, Bristol University, 1949.
407. Hirsch P. B. J. Inst. Metals, 1957—58, 86, 13.

408. Washburn J., Groves G. W., Kelly A., Williamson G. K. *Phil. Mag.*, 8, 1960, 5, 991.
409. Price P. B. *Phil. Mag.*, 8, 1960, 5, 873.
410. Segall R. L. Ph. D. Thesis, Cambridge University, 1960.
411. Howie A. Ph. D. Thesis, Cambridge University, 1960.
412. Van Der Marwe J. H. *Proc. Phys. Soc.*, 1950, 63A, 616.
413. McLean D., Hale K. F. *Acta Met.*, 1959, 7, 438.
414. Stroh A. N. *Proc. Roy. Soc.*, 1955, A 232, 548.
415. Stroh A. N. *Advances in Physics*, 1957, 6, 431.
416. Allen B. C., Kingery W. D. *Trans. AIME*, 1959, 215, 30.
417. Federighi T. *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 502.
418. Hillard J. E., Averbach B. L., Cohen M. *Acta Met.*, 1959, 7, 86.
419. Thomas G. *Phil. Mag.*, 8, 1959, 4, 606.
420. Barnes R. S. *Bull. Inst. Metals*, 1959—61, 5, 53.
421. Hyam E. D., Nutting J. J. *Iron Steel Inst.*, 1956, 184 (ii), 148.
422. Ashby M. F., Brown L. M. *Proceedings of the Fifth International Congress for Electron Microscopy*, Academic Press, Vol. 1, 1962, K. 5.

СОДЕРЖАНИЕ

От издателя	5
От редактора русского перевода	6
Литература	11
1. Введение	13
2. Когерентность	16
3. Измерение удельного электрического сопротивления	23
3.1. Введение	23
3.2. Результаты измерений	25
3.3. Кинетика образования скоплений атомов	37
3.4. Максимум удельного электросопротивления	44
3.5. Взаимосвязь между скоплениями атомов и зонами Гинье—Престона	46
4. Результаты электронномикроскопического исследования	48
4.1. Введение	48
4.2. Дефектная структура пересыщенного твердого раствора	49
4.3. Структура, образующаяся при распаде пересыщенного твердого раствора	58
4.4. Зарождение выделений на дислокациях	107
4.5. Образование выделений по границам зерен	113
5. Новые рентгеновские исследования	121
5.1. Структура зон в бинарных алюминиевых сплавах	121
5.2. Структура зон в тройных алюминиевых сплавах	128
5.3. Структура промежуточных выделений в алюминиевых сплавах	132
5.4. Структура сплавов, дающих на рентгенограммах отражения типа «сателлитов»	134
6. Основные свойства	140
6.1. Твердость	240
6.2. Характеристики упругости	142
6.3. Магнитные свойства	143
7. Влияние малых добавок	146
8. Влияние холодной деформации на образование выделений	151
9. Форма и устойчивость выделений	154
9.1. Теории фазовых превращений	154
9.2. Метастабильная диаграмма состояния и растворение выделений	159
9.3. Форма выделений	163
9.4. Последовательные стадии образования выделений	167
10. Механические свойства	169
11. Образование выделений в процессе деформирования	175

12. Кривые напряжение—деформация для сплавов с когерентными выделениями	179
12.1. Предел текучести	179
12.2. Скорость деформационного упрочнения	180
12.3. Эффекты, приводящие к появлению зуба текучести	190
13. Кривые напряжение — деформация для сплавов с некогерентными выделениями	193
13.1. Поликристаллы	193
13.2. Монокристаллы	196
13.3. Выводы	199
13.4. Изменение вида кривой напряжение—деформация в процессе старения	200
14. Металлография деформированных сплавов	203
14.1. Линии скольжения	204
14.2. Другие измерения	207
14.3. Исследование тонких пленок	209
14.4. Разрушение	213
15. Теория предела текучести	215
15.1. Теория Мотта и Набарро	216
15.2. Внутренние напряжения, создаваемые дискообразными выделениями	219
15.3. Взаимодействия ближнего порядка	219
15.4. Взаимодействия дальнего порядка	221
15.5. Количественная оценка взаимодействия ближнего порядка	223
15.6. Недеформирующиеся частицы	230
15.7. Температурная зависимость предела текучести	234
16. Экспериментальная проверка теорий предела текучести	240
16.1. Сплавы с когерентными выделениями	242
16.2. Проверка критерия Орована	254
17. Теория деформационного упрочнения	265
18. Теория взаимодействия дислокаций с выделениями	275
19. Общие выводы	283
Литература	289

Редактор издательства *А. И. Зими́на*

Технический редактор *Р. Я. Гинзбург*

Сдано в производство 23/VI 1965 г.

Подписано в печать 28/IX 1965 г.

Бумага 60×90¹/₁₆—9,38 бум. л. = 18,75 печ. л.

Уч.-изд. л. 17,82

Изд. № 4428

Тираж 2780

Заказ 1382

Цена 1 р. 45 к.

Сводный темплан по металлургии 1965 г. п. 192

Издательство «Металлургия», Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
 Экспериментальная типография ВНИИПП Государственного комитета
 Совета Министров СССР по печати
 Москва И-51, Цветной бульвар, 30

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
28	Рис. 6	Обозначения на кривой поменять местами	
55	20 св.	от 0%-ного	до 0%-ного
64	5, 4 сн.	направлении оси перпендикуляром	направлении, перпендикулярном
130	4 св.	$Al - Mg_2 - Si$	$Al - Mg_2Si$
135	6 сн.	ξ	ϵ
136	Подпись к рис. 79	$1 + \xi$ и $1 - \xi$	$1 + \epsilon$ и $1 - \epsilon$
142	20 сн.	6 эв	0,6 эв
173	4 св.	рис. 104	рис. 103—105
198	5 св.	меньше	больше
205	20 св.	выделения	введения
247	15 св.	трения	течения
255	4 сн.	[339]	[399]

