

# О твердорастворном упрочнении интерметаллидов в области аномального температурного поведения деформирующего напряжения

© Б.В. Петухов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

E-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2005 г.)

Сильное твердорастворное упрочнение интерметаллических материалов в области аномального роста деформирующего напряжения с повышением температуры объясняется стимулирующим влиянием атомов раствора на процессы блокировки дислокаций по механизму Кира–Вильсдорфа. На основе простой модели модификации атомами раствора термоактивируемой кинетики поперечного скольжения дислокаций дается описание зависимости деформирующего напряжения от температуры, концентрации раствора, скорости деформации и других параметров. Предлагаемая теория иллюстрируется сравнением с имеющимися экспериментальными данными для твердого раствора  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$ .

PACS: 62.20.-x, 61.43.Dq

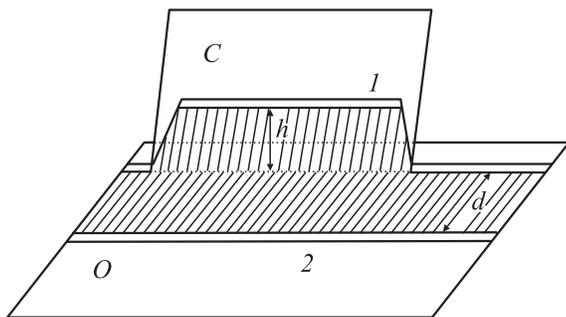
Для интерметаллидов характерно увеличение деформирующего напряжения  $\tau(T)$  с ростом температуры  $T$  в определенном температурном интервале, сопровождающемся также крайне низкой скоростной чувствительностью деформирующего напряжения  $d\tau/d \ln \dot{\epsilon}$ , что радикально отличает их от большинства других материалов. Эта аномалия вызывает интерес исследователей как в плане изучения фундаментальных дислокационных механизмов пластичности, так и в плане высокотемпературных приложений таких материалов в качестве конструкционных [1,2]. В связи с необходимостью целенаправленно модифицировать механические свойства интерметаллических материалов уделяется заметное внимание изучению влияния вариации их состава. Большие возможности для этого предоставляют твердые растворы интерметаллидов. В частности, детально изучалось изменение деформирующего напряжения в системе  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$ , образующей непрерывный твердый раствор во всей области концентраций от  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  при  $c = 0$  до  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  при  $c = 1$  [3,4]. Был обнаружен переход от аномального поведения деформирующего напряжения  $\tau(T)$  в  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  к нормальному, убывающему с температурой  $\tau(T)$  в  $\text{Fe}_3\text{Ge}$ .

Из других обнаруженных в  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$  [3,4] особенностей следует отметить сильное низкотемпературное упрочнение (увеличение  $\tau(T)$ )  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  при замещении части атомов Ni атомами Fe, намного превышающее твердорастворное упрочнение обычных материалов. Цель настоящей работы — развитие объясняющей этот эффект модели твердорастворного упрочнения интерметаллидов в области аномального температурного поведения их деформирующего напряжения.

## 1. Аномальный рост деформирующего напряжения с температурой

Общепринятым механизмом увеличения деформирующего напряжения в интерметаллидах с повышением температуры является активация процессов поперечного скольжения дислокаций, переводящих их в малоподвижное состояние (блокировка Кира–Вильсдорфа [1]). В частности, в  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ , как и во многих других аналогичных материалах, пластическое течение осуществляется движением сверхдислокаций, расщепленных в своей плоскости скольжения (плоскости октаэдра), причем сверхчастичные дислокации в свою очередь также расщеплены в этой же плоскости. Такая планарная конфигурация является достаточно подвижной. За счет спонтанного поперечного скольжения лидирующей сверхчастичной дислокации происходит переход всей сверхдислокации в плоскость куба с последующим перерасщеплением сверхчастичных дислокаций в октаэдрических плоскостях, параллельных исходной плоскости. Эта непланарная конфигурация значительно менее (если вообще) подвижна, что, естественно, требует повышения напряжения для поддержания требуемой скорости пластического течения.

Для того чтобы расщепленная дислокация вписалась в поперечную плоскость, она должна прежде стянуться в линию на пересечении основной и поперечной плоскостей. Это приводит к повышению ее энергии и требует, следовательно, преодоления энергетического барьера, которое происходит с помощью тепловых флуктуаций. Опишем сначала вкратце кинетику поперечного скольжения дислокаций в чистом кристалле, а затем обобщим описание с учетом легирования. Процесс образования зародыша дислокации в новой плоскости показан на рис. 1. Расщепленные участки дислокации в разных плоскостях соединены перетяжками, расположенными в



**Рис. 1.** Схема образования зародыша поперечного скольжения расщепленной сверхдислокации: *1* — ведущая сверхчастичная дислокация, *2* — ведомая сверхчастичная дислокация, *d* — расстояние между ними в октаэдрической плоскости (*O*) (ширина антифазной границы), *h* — расстояние между смежными плоскостями (шаг поперечного скольжения в кубической плоскости (*C*)).

поперечной плоскости и называемыми джогами. Увеличение длины сегмента дислокации в новой плоскости (рост зародыша) осуществляется скольжением джогов вдоль линии пересечения основной и поперечной плоскостей. Такой тип поперечного скольжения дислокаций, аналогичный движению в периодическом рельефе кристаллической решетки за счет образования пар кинков, получил название механизма пар джогов [5]. Энергию активации поперечного скольжения дислокации в однородном материале обозначим  $E_0$ .

Температурная зависимость частоты процессов поперечного скольжения  $J$ , как принято считать, дается законом Аррениуса

$$J = J_0 \exp\{-E_0/kT\}, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $J_0$  — предэкспоненциальный множитель, принимаемый постоянным. Рост  $J$  с температурой и является причиной аномального поведения деформирующего напряжения.

## 2. Влияние атомов раствора на кинетику процессов блокировки дислокаций

Зависимость частоты процессов поперечного скольжения от композиции часто обсуждают в терминах модификации средней энергии антифазной границы между сверхчастичными дислокациями, поскольку именно их разность в кубической и октаэдрической плоскостях создает движущую силу процесса [1–4]. Однако, как показано в настоящей работе, имеются причины для более сильной концентрационной зависимости  $J$ .

В веществах, образующих непрерывные твердые растворы, растворенные атомы характеризуются малой дилатацией и вносят сравнительно небольшие искажения в кристаллическую решетку. Как следствие, материальные

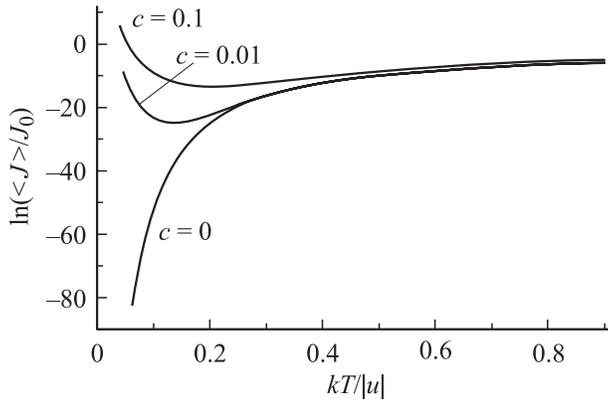
параметры твердых растворов — такие как периоды решетки, упругие модули и некоторые другие — меняются не слишком сильно, и при малых концентрациях атомов раствора мы будем этим изменением пренебрегать. Достаточно умерены также создаваемые растворенными атомами величины локальных барьеров для движения дислокаций. Они не способны объяснить наблюдаемое в экспериментах [3,4] твердорастворное упрочнение. В работе [4] прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями дислокационных микроструктур выявлена корреляция низкотемпературного упрочнения с усилением поперечного скольжения сверхдислокаций в  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$ . Это дает основание предположить, что за твердорастворное упрочнение ответствен тот же самый механизм блокировки Кира–Вильсдорфа, который приводит и к температурному упрочнению в чистых интерметаллидах. Как показывают экспериментальные данные и расчеты (см., например, [4,6]) в  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$  с увеличением концентрации атомов Fe заметно изменяются средние энергии антифазных границ, вносящие существенный вклад в движущую силу поперечного скольжения. Однако, хотя изменение средних энергий антифазных границ позволяет качественно объяснить факт твердорастворного упрочнения, оно должно было бы приводить к расширению интервала аномального поведения в сторону более низких температур, что, казалось бы, противоречит наблюдающимся в экспериментах [3,4] в твердом растворе  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$  возникновению и расширению области „нормального“ температурного поведения. Разрешить этот парадокс может, на наш взгляд, учет пространственных флуктуаций состава твердого раствора, играющих повышенную роль вследствие термоактивируемой природы процесса поперечного скольжения дислокаций. Чтобы это продемонстрировать, рассмотрим простейший вариант модели модификации кинетики поперечного скольжения случайными скоплениями атомов раствора.

Ограничиваясь случаем относительно слабого влияния растворенных атомов, не способных заметно изменить критический размер зародыша, разложим энергию активации по концентрации атомов раствора и получим модифицированное выражение в виде

$$E(n) = E_0 + un. \quad (2)$$

Здесь  $n$  — число атомов раствора на размере критического зародыша при общем количестве мест  $N$ ,  $u$  — изменение энергии антифазной границы, вносимое одним атомом.

При наличии хаотически распределенных по материалу атомов раствора энергия зародыша перемещаемой дислокации является случайной величиной  $E(n)$ , флуктуирующей с вариациями композиции. Скорость поперечного скольжения в такой ситуации определяется средней вдоль дислокации или, что то же самое при достаточной ее длине, по всевозможным конфигурациям



**Рис. 2.** Температурная зависимость частоты блокировок при различных концентрациях растворенных атомов. Значения параметров:  $(E_0 - E_1)/|u| = 5$ ,  $N = 6$ .

атомов, частотой термоактивируемых переходов дислокации в поперечную плоскость

$$\begin{aligned} \langle J \rangle &= \langle J_0 \exp[-E(n)/kT] \rangle \\ &= \sum_{n=1}^N J_0 \exp[-E(n)/kT] P(n). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $P(n)$  — вероятность встретить  $n$  атомов раствора на размере критического зародыша, содержащем  $N$  мест, равная в случае идеального раствора

$$P(n) = c^n (1-c)^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (4)$$

где  $c$  — средняя концентрация раствора в расчете на один узел решетки. Вычисление суммы в (3) дает

$$\begin{aligned} \langle J \rangle &= J_0 \exp \left\{ -E_0/kT + N \ln [1 + c \right. \\ &\quad \left. \times \left( \exp \left( -\frac{u}{kT} \right) - 1 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что при понижении энергии антифазной границы атомами раствора, т.е. при  $u < 0$ , имеет место увеличение частоты процессов поперечного скольжения. При этом в области высоких температур  $kT > |u|$ , когда можно разложить в ряд экспоненту в логарифме в (5) и сам логарифм

$$\ln \left[ 1 + c \left( \exp \left( -\frac{u}{kT} \right) - 1 \right) \right] \approx -cu/kT, \quad (6)$$

изменение энергии активации  $E_0 \rightarrow E_0 + Ncu$  обуславливается средним изменением энергии антифазной границы ( $cu$  в расчете на один узел решетки), как это обычно принимается. Однако, как следует из (5), при уменьшении температуры влияние растворенных атомов усиливается, и эффективная энергия активации в частоте переходов принимает вид  $E_0 - kTc \exp(-u/kT)$ . Это имеет место, пока величина эффективной концентрации

$c \exp(-u/kT) < 1$  (за счет малой величины средней концентрации  $c$ , только в этой области оправдано приближение идеального раствора). Увеличение эффективной концентрации происходит за счет определяющего вклада областей с повышенным содержанием атомов раствора, создающих локально благоприятные места для образования зародыша поперечного скольжения. Таким образом, при достаточно низких температурах важно не среднее изменение движущей силы процесса, создаваемое атомами раствора, а большие флуктуации этой силы. Эффективность таких флуктуаций характеризуется фактором  $\exp\{-u/kT\}$  в формуле (5), усиливающим концентрационную зависимость частоты переходов. Такое усиление выделяет рассматриваемый канал влияния атомов раствора и оправдывает его первоочередный учет при расчетах. Кроме того, резкая экспоненциальная зависимость эффективной энергии активации от  $T$  существенно модифицирует низкотемпературное поведение средней частоты переходов, как это показано на рис. 2. Обращение температурного хода средней частоты переходов при  $T \rightarrow 0$  создает предпосылку для изменения характера температурной зависимости деформирующего напряжения.

### 3. Предсказания теории для макроскопической пластичности

Учащение процессов блокировки дислокаций из-за понижения энергии активации растворенными атомами ведет в итоге к повышению деформирующего напряжения. Для иллюстрации того как этот эффект отражается на макроскопических механических свойствах интерметаллидов, следует подставить полученную зависимость средней частоты блокировок (5) от температуры и концентрации раствора в какую-либо дислокационную модель пластического течения. Воспользуемся простейшим вариантом, развитым в [7,8]. В этой модели эффективная средняя скорость дислокаций  $V_{av}$  в аномальном температурном интервале дается выражением

$$V_{av} = V_1 \exp(-lJ/V_1). \quad (7)$$

Здесь  $V_1$  — скорость дислокаций в первоначальной плоскости скольжения,  $J$  — частота переходов в заблокированное состояние,  $l$  — характерная длина пробега дислокаций. Деформирующее напряжение затем оценивается с помощью соотношения Орована

$$\dot{\epsilon} = \rho b V_{av}, \quad (8)$$

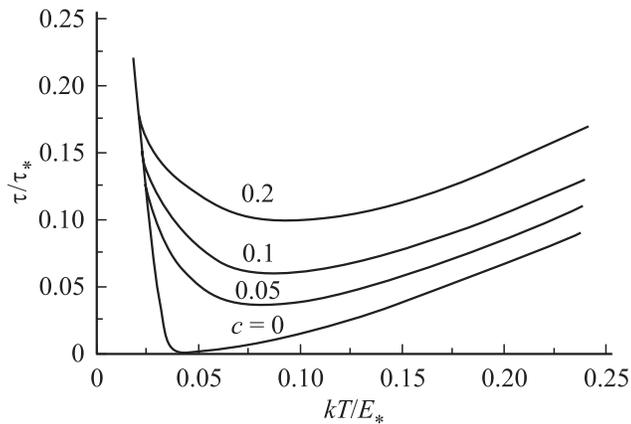
где  $\dot{\epsilon}$  — скорость пластического течения,  $\rho$  — плотность подвижных дислокаций,  $b$  — величина их вектора Бюргера. В [7,8] было получено несколько более общее выражение, чем (7), предсказывающее также высокотемпературный переход от аномального роста к нормальному убыванию деформирующего напряжения,

т.е. описывающее всю форму пика  $\tau(T)$ . Здесь нас будет интересовать лишь область температур ниже температуры максимума  $\tau(T)$ , что позволяет использовать упрощенное выражение (7) для скорости дислокаций.

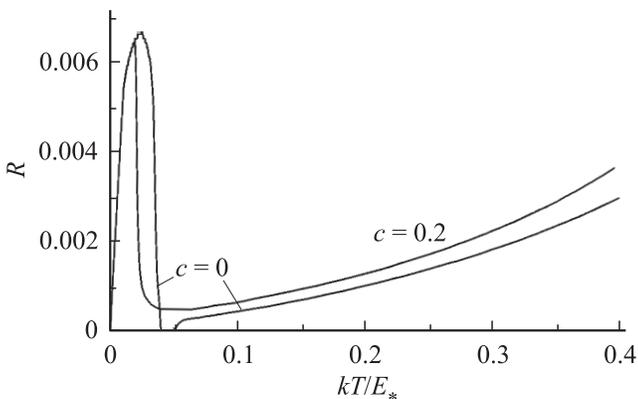
Подстановка выражения (5) в формулы (7) и (8) приводит к уравнению для расчета температурной зависимости деформирующего напряжения при различных концентрациях раствора

$$\frac{E_1(\tau)}{kT} + \frac{lJ_0}{V_0} \exp\left\{-\frac{E_0 - E_1(\tau)}{kT} + N \ln\right. \\ \left. \times \left[1 + c \left(\exp\left(-\frac{u}{kT}\right) - 1\right)\right]\right\} = \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right). \quad (9)$$

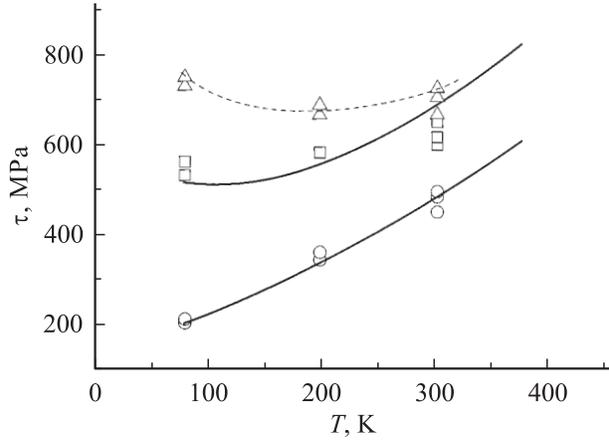
Для скорости движения дислокаций в октаэдрической плоскости в уравнении (9) используется формула Аррениуса  $V_1 = V_0 \exp(-E_1/kT)$  и  $\dot{\epsilon}_0 = \rho b V_0$ . В дальнейших расчетах зависимость энергии активации  $E_1$  от напряжения аппроксимируется выражением



**Рис. 3.** Температурная зависимость деформирующего напряжения при различных концентрациях твердого раствора, указанных цифрами у линий (иллюстративный расчет).



**Рис. 4.** Температурная зависимость скоростной чувствительности деформирующего напряжения  $R = (1/\tau_*) d\tau/d \ln \dot{\epsilon}$  при различных концентрациях твердого раствора, указанных цифрами у линий (иллюстративный расчет).



**Рис. 5.** Температурная зависимость деформирующего напряжения твердого раствора  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$  при различных концентрациях атомов Fe. Сплошные линии — результат расчета. Символы представляют экспериментальные данные [3]: кружки  $c = 0$ , квадраты  $c = 0.2$ , треугольники  $c = 0.333$ .

ем  $E_1(\tau) = E_{10}[1 - (\tau/\tau_*)^p]^q$  с  $p = 0.8$ ,  $q = 2$ , приводящим к удовлетворительному описанию деформирующего напряжения чистого  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ . Для значений параметров  $E_{10} = 2E_*$ ,  $E_{10} = 1.8E_*$ ,  $u = 0.2E_*$ ,  $J_0l/V_0 = 800$ ,  $\ln(\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon}) = 50$ ,  $N = 5$  ( $\tau_*$  и  $E_*$  — произвольные масштабные множители) результаты расчета с помощью уравнения (9) изображены на рис. 3 (деформирующее напряжение  $\tau(T)$ ) и 4 (скоростная чувствительность деформирующего напряжения  $d\tau/d \ln \dot{\epsilon}$ ). Рис. 3 наглядно иллюстрирует повышение деформирующего напряжения с увеличением концентрации атомов раствора. Обращает на себя внимание расширение с ростом концентрации области „нормального“ спадания деформирующего напряжения с температурой. Однако это происходит не за счет расширения предсказываемой моделью для чистого материала низкотемпературной нормальной ветви деформирующего напряжения, а за счет обращения температурного хода более высокотемпературной аномальной ветви. Наглядное подтверждение этому дает рис. 4, на котором можно видеть расширение области пониженной скоростной чувствительности деформирующего напряжения в сторону более низких температур.

На рис. 5 показано сопоставление теории с экспериментальными данными [4] для  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c)_3\text{Ge}$  при  $c = 0$  и  $0.2$  в области низких температур, соответствующих аномальному поведению. Как видно из рисунка, имеет место удовлетворительное качественное соответствие экспериментальным данным [3] при параметрах  $E_0 = 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_{10} = 0.3 \text{ eV}$ ,  $u = 0.04 \text{ eV}$ ,  $J_0l/V_0 = 2800$ ,  $\ln(\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon}) = 50$ ,  $N = 3$ ,  $\tau_* = 2000 \text{ MPa}$ . При более высоких концентрациях атомов Fe из-за общего изменения свойств материала количественная применимость теории нарушается, но качественная картина поведения деформирующего напряжения, показанная на рис. 3, сохраняется.

#### 4. Заключение

Проведенный расчет показал, что атомы раствора могут существенно влиять на процессы поперечного скольжения сверхдислокаций в интерметаллидах, ускоряя кинетику их блокировок. Этот эффект приводит к специфическому механизму твердорастворного упрочнения, более действенному, чем обычное торможение дислокаций локальными барьерами чужеродных атомов. Это позволяет предположить, что сильное твердорастворное упрочнение  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  атомами Fe [3,4] в области низких температур (ниже температуры пика деформирующего напряжения) имеет другую природу, чем в обычных металлах.

Хотя это упрочнение обусловлено тем же самым основным для интерметаллидов механизмом блокировки Кира–Вильсдорфа, температурная зависимость деформирующего напряжения оказывается иной по сравнению с наблюдающейся в чистых материалах. В чистых интерметаллидах предсказывается наличие двух ветвей температурной зависимости деформирующего напряжения, как это показано на рис. 3 (случай  $c = 0$ ). При самых низких температурах существует ветвь нормального убывания  $\tau(T)$ , хотя в некоторых материалах она занимает очень узкий интервал. На более высокотемпературной (аномальной) ветви термическая активация процессов блокировок приводит к росту деформирующего напряжения с температурой, пока не вступит в игру какой-либо другой механизм пластического течения, ограничивающий рост.

В твердых растворах интерметаллидов возможно более сложное поведение. Согласно предлагаемой модели, активация процессов поперечного скольжения происходит на благоприятствующих переходам пространственных флуктуациях концентрации атомов раствора. Чем ниже температура, тем более важную роль играют эти флуктуации, что в проведенном расчете проявилось в замене в частоте переходов средней концентрации атомов раствора  $c$  эффективной концентрацией  $c \exp(-u/kT)$ . Резкий экспоненциальный рост эффективной концентрации (при  $u < 0$ ) с понижением температуры создает конкурирующую тенденцию к повышению деформирующего напряжения также и при  $T \rightarrow 0$  уже на аномальной ветви. В результате температурный интервал считающегося нормальным убывания деформирующего напряжения с температурой должен расширяться при увеличении концентрации раствора, как это и наблюдается в экспериментах [3,4].

Итак, рассчитанный эффект ускорения процессов поперечного скольжения сверхдислокаций под влиянием растворенных атомов позволяет объяснить большую величину твердорастворного упрочнения и другие особенности поведения интерметаллических материалов в области аномального температурного поведения деформирующего напряжения.

#### Список литературы

- [1] P. Veyssiere, G. Saada. In: *Dislocations in Solids* / Ed. F.R.N. Nabarro. Vol. 10. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (1996). P. 253. (см. также другие статьи в этом томе).
- [2] Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. Интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$ : микроструктура, деформационное поведение. УрО РАН, Екатеринбург (2002). 359 с.
- [3] T. (Tomoo) Suzuki, Y. Oya, D.M. Wee. *Acta Metall.* **28**, 1, 301 (1980).
- [4] T.J. Balk, M. Kumar, K.J. Hemker. *Acta Mater.* **49**, 10, 1725 (2001).
- [5] W. Püschl. *Prog. Mater. Sci.* **47**, 4, 415 (2002).
- [6] J.B. Liu, D. Biava, A.V. Smirnov, D.D. Johnson. Predicting Yield-Stress Anomalies in  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ – $\text{Fe}_3\text{Ge}$  Pseudo-Binaries II: effects of chemical disorder. Preprint submitted to Elsevier Science (2004).
- [7] Б.В. Петухов. *ФТТ* **44**, 12, 2149 (2002).
- [8] B.V. Petukhov. *Mater. Sci. Eng. A* **387–389**, 98 (2004).