

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.08.058>

УДК 539.389.2

С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

E-mail: rogul.tamara@gmail.com

Композиционный подход к описанию твердорастворного упрочнения в бинарных растворах с неограниченной растворимостью компонентов

Представлено академиком НАН Украины С.А. Фирстовым

Рассматривается новый подход к описанию упрочнения в бинарных твердых растворах с неограниченной растворимостью компонентов, основанный на предположении об их композиционно-кластерном строении. Предлагается выражение для концентрационной зависимости критического напряжения сдвига в неограниченных твердых растворах, в котором упрочнение при увеличении концентрации легирующего компонента пропорционально величине $c(1 - c)$.

Ключевые слова: бинарные твердые растворы, композиционно-кластерное строение, критическое напряжение сдвига.

Упрочнение в бинарных твердых растворах достаточно подробно изучалось во многих исследованиях. К описанию природы такого упрочнения предложено несколько подходов (Мотта—Набарро, Флейшера, Лабуша и др.), которые достаточно подробно проанализированы, например, в работах [1—3]. В общем виде зависимость твердорастворного упрочнения от концентрации легирующего элемента может быть представлена как

$$\Delta\tau(c) = \alpha c^n, \tag{1}$$

где $\Delta\tau$ — критическое сопротивление сдвигу; c — концентрация легирующего элемента; коэффициент α зависит от параметров модульно-размерного несоответствия атомов, образующих твердый раствор.

В зависимости от значений показателя степени n в (1) предлагаемые модели твердорастворного упрочнения условно можно разделить на три группы, где n равен 1 [4], 1/2 [5] или 2/3 [6]. В соответствии с анализом, выполненным в [1 и др.], в области относительно малых концентраций лучше выполняются модели с $n = 1/2$ или $n = 2/3$, а при переходе к большим концентрациям — с $n = 1$. Поэтому при описании твердорастворного упрочнения в широкой области концентраций, в том числе при неограниченной растворимости, исключая области “малых” концентраций, используется показатель, равный 1. Кроме того, по-

сколькx по мере увеличения концентрации легирующего элемента эффективность упрочнения понижается, достигая максимума при 50 %, согласно Зегеру [7] используется также выражение

$$\Delta\tau(c) = \alpha c(1 - c). \quad (2)$$

Не обсуждая детали механизмов упрочнения, приводящих к столь различным зависимостям, отметим, что они получены для идеальных (однородных) твердых растворов. В то же время реальные твердые растворы могут характеризоваться некоторой концентрационной неоднородностью. По этой причине ниже рассматривается новый подход к описанию зависимости упрочнения в бинарных твердых растворах с неограниченной растворимостью компонентов от концентрации легирующего компонента, основанный на предположении о композиционно-кластерном строении твердого раствора. Предлагается выражение для концентрационной зависимости критического напряжения сдвига в неограниченных твердых растворах, в котором упрочнение при увеличении концентрации легирующего компонента c пропорционально величине $c(1 - c)$.

Композиционно-кластерное строение бинарных твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов и их критическое напряжение сдвига. При рассмотрении бинарных твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов можно предположить, что поскольку атомы легирующего элемента располагаются в сплаве неравномерно, то такой раствор можно представить как смесь участков (кластеров), обогащенных компонентами А и В. Своеобразие такого “композита” состоит в том, что физически отсутствует четкая граница, разделяющая такие участки (рис. 1).

Логично предположить, что если c – концентрация легирующего компонента В, то количество участков твердых растворов на основе элемента А пропорционально $(1 - c)$, а количество участков на основе компонента В пропорционально c . Тогда критическое напряжение сдвига твердого раствора $\tau_{кр}(c)$ будет связано с критическим напряжением твердых растворов на основе элементов А ($\tau_{кр.Т.РА}$) и В ($\tau_{кр.Т.РВ}$) выражением

$$\tau_{кр}(c) = \tau_{кр.Т.РА}(1 - c) + \tau_{кр.Т.РВ}c. \quad (3)$$

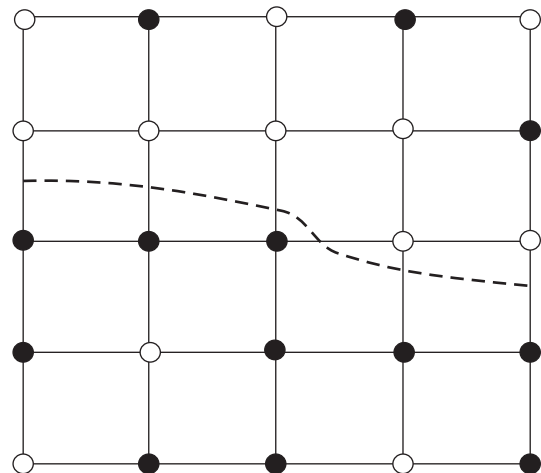
С увеличением концентрации элемента В упрочнение участков твердого раствора на основе компонента А $\tau_{кр.Т.РА}(c)$ будет возрастать по закону

$$\tau_{кр.Т.РА}(c) = \tau_{кр.А} + \alpha_1 c(1 - c), \quad (4)$$

а упрочнение участков твердого раствора на основе компонента В $\tau_{кр.Т.РВ}(c)$ –

$$\tau_{кр.Т.РВ}(c) = \tau_{кр.В} + \alpha_2 (1 - c)c, \quad (5)$$

Рис. 1. Схема композиционно-кластерного строения бинарного твердого раствора. О – атомы элемента А; ● – атомы элемента В



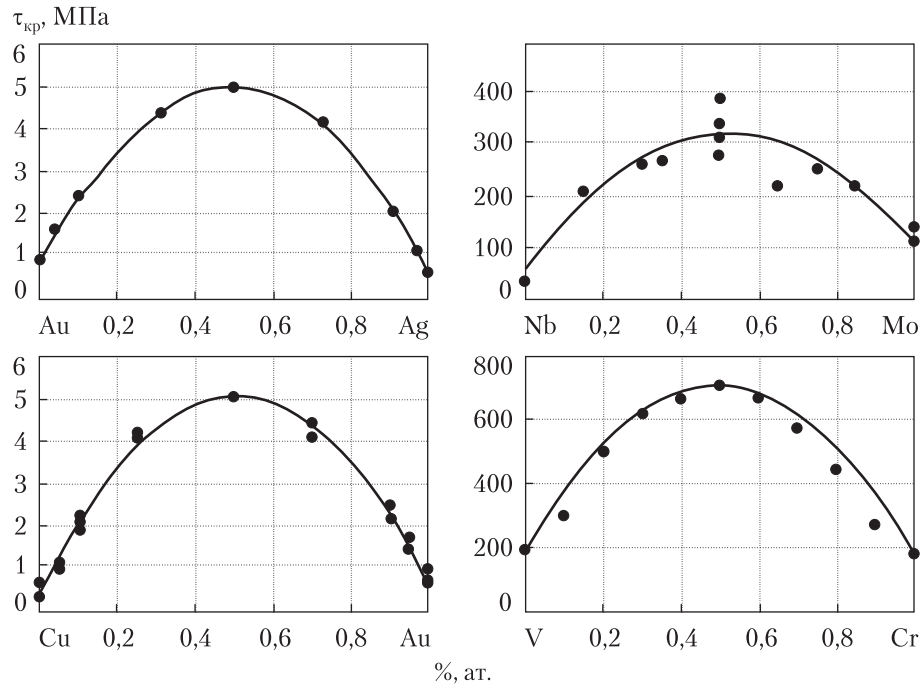


Рис. 2. Экспериментальные концентрационные зависимости критического напряжения сдвига $\tau_{кр}(c)$ в неограниченных твердых растворах систем Au–Ag [8], Cu–Au [9], Nb–Mo [10], V–Cr [11] и аналогичные зависимости для этих систем, рассчитанные согласно (6) (сплошные линии)

где $\tau_{кр,А}$ и $\tau_{кр,В}$ – критическое напряжение сдвига чистых компонентов А и В, а величины α_1 и α_2 – коэффициенты упрочнения при образовании твердых растворов на основе компонентов А и В соответственно.

Выражение (3) можно переписать в виде

$$\tau_{кр}(c) = [\tau_{кр,А} + \alpha_1 c(1-c)](1-c) + [\tau_{кр,В} + \alpha_2(1-c)c]c. \quad (6)$$

Очевидно, что при $c = 0$ критическое напряжение сдвига $\tau_{кр}(0) = \tau_{кр,А}$ при $c = 1 - \tau_{кр}(1) = \tau_{кр,В}$, а при $c = 0,5 - \tau_{кр}(0,5) = 0,5(\tau_{кр,А} + \tau_{кр,В}) + 0,125(\alpha_1 + \alpha_2)$.

Формула (6) представляет собой полином третьей степени от концентрации c компонента В.

Теоретически рассчитанные и экспериментальные концентрационные зависимости критического напряжения сдвига. Для сопоставления рассчитанных согласно (6) кривых зависимостей критического напряжения сдвига от концентрации c с экспериментальными проведен анализ бинарных твердых растворов с ОЦК-кристаллической структурой – Nb–Mo, V–Cr и с ГЦК-структурой – Au–Ag, Cu–Au.

На рис. 2 приведены экспериментальные концентрационные зависимости критического напряжения сдвига для монокристаллов систем Au–Ag [8], Cu–Au [9], Nb–Mo [10], концентрационная зависимость касательного напряжения сдвига для поликристаллов системы V–Cr [11], а также рассчитанные согласно выражению (6) аналогичные зависимости для этих систем. Для системы V–Cr экспериментальные данные твердости по Роквеллу

[11] были пересчитаны с использованием таблиц [12] в твердость по Виккерсу, а затем с использованием соотношения Тэйбора между твердостью и напряжением течения ($\sigma_{0,2} = H/3$) [13] — в напряжение течения $\sigma_{0,2}$ и в критическое сопротивление сдвигу $\tau_{кр} = \sigma_{0,2}/2$.

Используемые для построения теоретической зависимости значения коэффициентов α_1 и α_2 , а также критическое напряжение сдвига чистых компонентов $\tau_{кр.А}$ и $\tau_{кр.В}$ для указанных систем представлены в таблице. Коэффициенты α_1 и α_2 рассчитывались, как первые производные экспериментальной зависимости критического напряжения сдвига от концентрации в начальной и конечной точках, а затем несколько уточнялись для получения наилучшего совпадения по критерию анализа среднеквадратичных отклонений экспериментальных данных от рассчитанных согласно (6). Такое “уточнение” необходимо, так как попытка описать одной зависимостью всю кривую предполагает выполнение при всех концентрациях легирующего элемента одного(!) механизма твердорастворного упрочнения, однако, как обсуждалось выше, зависимость (1) при малых концентрациях лучше выполняется с показателем степени $n = 1/2$ и $n = 2/3$, а при увеличении концентрации легирующего элемента — с $n = 1$. По этой причине, например, для ГЦК-системы Au–Ag, для которой имеется наиболее подробная экспериментальная зависимость, при неучете относительно малых концентраций среднеквадратичные отклонения становятся минимальными. Можно также предложить схему определения критической концентрации легирующего элемента, при которой имеет место изменение механизма твердорастворного упрочнения, из пересечения зависимостей (1) с показателями степени $n = 1$ и, например, с $n = 1/2$.

Кроме того, как видно из таблицы, значения коэффициентов α_1 , α_2 и критических напряжений сдвига в ОЦК-твердых растворах значительно выше, чем в ГЦК. Такое различие может быть обусловлено разной величиной напряжения Пайерлса–Набарро в ОЦК- и ГЦК-структурах. Как известно [14], ОЦК-металлы в сравнении с ГЦК-металлами отличаются более высоким уровнем барьеров Пайерлса–Набарро, термически активируемое преодоление которых дислокацией при комнатной температуре и ниже в значительной степени определяет величину критического напряжения сдвига. В этой же температурной области в ОЦК-металлах наблюдается так называемое разупрочнение при легировании: уменьшение критического напряжения сдвига при добавлении небольшого количества легирующего элемента. Как видно из рис. 2, в, в системе V–Cr для экспериментальных данных наблюдается отклонение от куполообразной зависимости, предсказываемой выражением (6), что может быть обусловлено указанным эффектом [15 и др.]. В чистых ГЦК-металлах барьеры Пайерлса низки и температурно-скоростная зависимость критического напряжения сдвига контролируется пересечением дислокаций “леса”, а при легировании, очевидно, повышение сил трения обусловлено взаимодействием дислокаций с примесными атомами. В системах Au–Ag, Cu–Au разупрочнение не наблюдается, поэтому зависимость имеет вид простой куполообразной кривой.

Значения критического напряжения сдвига чистых компонентов $\tau_{кр.А}$ и $\tau_{кр.В}$ и коэффициентов α_1 и α_2 для твердых растворов Au–Ag, Cu–Au, Nb–Mo и V–Cr

Твердый раствор	$\tau_{кр.А}$, МПа	$\tau_{кр.В}$, МПа	α_1	α_2
Au–Ag	0,91	0,6	17,75	16,6
Cu–Au	0,5	0,76	17,7	18
Nb–Mo	61	109	918	972
V–Cr	195	180	2115	2075

Таким образом, некоторое отклонение от зависимости (6) при малых концентрациях возможно за счет изменения механизма твердорастворного упрочнения, а для ОЦК-механизма еще и за счет механизма разупрочнения при легировании, поэтому необходимо некоторое уточнение коэффициентов α_1 и α_2 по критерию анализа среднеквадратичных отклонений экспериментальных данных от рассчитанных.

Как видно из рис. 2, рассчитанные согласно (6) с использованием приведенных в таблице значений коэффициентов α_1 и α_2 теоретические кривые хорошо описывают экспериментальные данные. При этом начальные и конечные участки экспериментальных кривых с достаточной точностью могут быть описаны уравнениями (4) и (5).

В заключение подчеркнем, что в работе предложен новый подход к рассмотрению строения бинарного твердого раствора с неограниченной растворимостью компонентов как композита, состоящего из областей (кластеров) твердых растворов на основе входящих в него компонентов, четкая граница между которыми отсутствует.

На основе представлений о композиционно-кластерном строении получено уравнение, описывающее концентрационную зависимость критического напряжения сдвига в неограниченных бинарных твердых растворах. Для получения параметров такого уравнения достаточно взять из эксперимента первые производные зависимости критического напряжения сдвига от концентрации в начальной и конечной точках концентрационных зависимостей, а затем несколько уточнить их для получения наилучшего совпадения по критерию анализа среднеквадратичных отклонений экспериментальных данных от рассчитанных. Такое уточнение необходимо, так как при малых концентрациях возможны некоторые отклонения от предложенной теоретической зависимости за счет изменения механизма твердорастворного упрочнения, а для ОЦК-твердых растворов еще и за счет разупрочнения при легировании.

Рассчитанные концентрационные зависимости критического напряжения сдвига для изученных ОЦК- и ГЦК-твердых бинарных растворов с неограниченной растворимостью компонентов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. Москва: Атомиздат, 1972. 519 с.
2. Butt M. Z., Feltham P. Review solid-solution hardening. *J. Mater. Sci.* 1993. **28**. P. 2557–2576.
3. Patinet S., Provile L. Depinning transition for a screw dislocation in a model solid solution. *Phys. Rev. B.* 2008. **78**, 104109.
4. Mott N.F., Nabarro F.R.N. Dislocation theory and transient creep. *Report of a conference on the strength of solids*. London: The Physical Society, 1948. P. 1–19.
5. Флейшер Р., Хиббард У. Упрочнение при образовании твердого раствора. Структура и механические свойства металлов: Материалы конф., Науч. физ. лаборатория, Теддингтон, Мидлсекс, 1963 г. Москва: Металлургия, 1967. 384 с.
6. Labusch R. A statistical theory of solid solution hardening. *Phys. Stat. Sol.* 1970. **41**. P. 659–669.
7. Seeger V. A. Theorie der Kristallplastizität. IV. Verfestigung und Gleitmechanismus dichtest gepackter Metalle und Legierungen. *Z. Naturforschg.* 1956. **11 a**. P. 985–998.
8. Sachs Von G., Weerts J. Zugversuche an Gold-Silberkristallen. *Z. Phys.* 1930. **62**, Iss. 7–8. P. 473–493.
9. Чалмерс Б. Физическое металловедение. Москва: Металлургиздат, 1963. 455 с.
10. Milne I., Smallman R.E. Plastic deformation of niobium (columbium)-molybdenum alloy single crystals. *Trans. Met. Soc. AIME.* 1968. **242**. P. 120–126.

11. Carlson O. N., Eustice A. L. Vanadium-chromium alloy system. Iowa State University, 1959. 18 p. (Ames Laboratory Technical Reports. 12). URL: http://lib.dr.iastate.edu/ameslab_isreports/12
12. ASTM Hardness Conversion Chart – Automation and Metrology Inc. URL: http://www.auto-met.com/Rockwell_hardness_tester/ASTM_Hardness_Chart.htm
13. Tabor D. The hardness of metals. Oxford, UK: Clarendon Press, 1951. 102 p.
14. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких материалов. Киев: Наук. думка, 1975. 316 с.
15. Джаффи Р., Хан Е. Структура и механические свойства металлов. Москва: Металлургия, 1967. С. 341.

Поступило в редакцию 26.04.2018

REFERENCES

1. Hirt, J. & Lote, I. (1972). Theory of dislocations. Moscow: Atomizdat (in Russian).
2. Butt, M. Z. & Feltham, P. (1993). Review solid-solution hardening. J. Mater. Sci., 28, pp. 2557-2576.
3. Patinet, S. & Proville, L. (2008). Depinning transition for a screw dislocation in a model solid solution. Phys. Rev. B, 78, 104109.
4. Mott, N. F. & Nabarro, F. R. N. (1948). Dislocation theory and transient creep. In Report of a conference on the strength of solids (pp. 1-19). London: The Physical Society.
5. Fleischer, R. & Hibbard, W. (1967). Hardening in the formation of a solid solution. Proceedings of the conference Structure and mechanical properties of metals, Scientific. fiz. Laboratory, Treadington, Middlesex, January 1963. Moscow: Metallurgiya (in Russian).
6. Labusch, R. (1970). A statistical theory of solid solution hardening. Phys. Stat. Sol., 41, pp. 659-669.
7. Seeger, V. A. (1956). Theorie der Kristallplastizität. IV. Verfestigung und Gleitmechanismus dichtest gepackter Metalle und Legierungen. Z. Naturforschg., 11 a, pp. 985-998.
8. Sachs, Von G. & Weerts, J. (1930). Zugversuche an Gold-Silberkristallen. Z. Phys., 62, Iss. 7-8, pp. 473-493.
9. Chalmers, B. (1963). Physical metallography. Moscow: Metallurgizdat (in Russian).
10. Milne, I. & Smallman, R. E. (1968). Plastic deformation of niobium (columbium)-molybdenum alloy single crystals. Trans. Met. Soc. AIME, 242, pp. 120-126.
11. Carlson, O. N. & Eustice, A. L. (1959). Vanadium-chromium alloy system. Ames Laboratory Technical Reports. 12. Iowa State University. Retrieved from http://lib.dr.iastate.edu/ameslab_isreports/12
12. ASTM Hardness Conversion Chart – Automation and Metrology Inc. Retrieved from http://www.auto-met.com/Rockwell_hardness_tester/ASTM_Hardness_Chart.htm
13. Tabor, D. (1951). The hardness of metals. Oxford, UK: Clarendon Press.
14. Trefilov, V. I, Milman, Yu. V. & Firstov, S. A. (1975). Physical basis of strength of refractory materials. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
15. Jaffi, R. & Khan, E. (1967). In Structure and mechanical properties of metals (p. 341). Moscow: Metallurgiya (in Russian).

Received 26.04.2018

С.А.Фирстов, Т.Г.Розуль

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

E-mail: rogul.tamara@gmail.com

КОМПОЗИЦІЙНИЙ ПІДХІД ДО ОПИСУ ТВЕРДОРОЗЧИННОГО ЗМІЦНЕННЯ В БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ З НЕОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ КОМПОНЕНТІВ

Розглядається новий підхід до опису зміцнення в бінарних твердих розчинах з необмеженою розчинністю компонентів, що базується на припущенні про їх композиційно-кластерну будову. Пропонується вираз для концентраційної залежності критичного напруження зсуву в необмежених твердих розчинах, в якому зміцнення зі збільшенням концентрації легуючого компонента пропорційно величині $c(1-c)$.

Ключові слова: бінарні тверді розчини, композиційно-кластерна будова, критичне напруження зсуву.

S.A. Firstov, T.G. Rogul

Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: rogul.tamara@gmail.com

A COMPOSITION-BASED APPROACH TO THE DESCRIPTION
OF THE SOLID-SOLUTION HARDENING IN BINARY SOLUTIONS
WITH UNRESTRICTED SOLUBILITY OF COMPONENTS

A new approach based on the assumption of a composition-cluster structure to the description of the hardening in binary solid solutions with unrestricted solubility of components is considered. An expression is proposed for the concentration dependence of the critical shear stress in unbounded solids, in which the hardening with increasing the concentration of a doping component is proportional to the value of $c(1-c)$.

Keywords: *binary solid solutions, composite-cluster structure, critical shear stress.*