

01.04.07

Э 553

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ЭМИРБЕКОВ Эмирбек Тагирович

ВЛИЯНИЕ БЛИЖНЕГО РАССЛОЕНИЯ НА РАСПАД В СПЛАВАХ  $Al-Zn$

Специальность 01.04.07 – физика твердого тела

Автореферт  
диссертации на соискание учёной степени кандидата  
физико-математических наук

Челябинск – 1991

Работа выполнена на кафедре теоретической физики  
Челябинского государственного педагогического института

Научный руководитель – доктор физико-математических наук  
Романова Р.Р.

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,  
профессор Чистов К.В.

– кандидат физико-математических наук  
Сударева С.В.

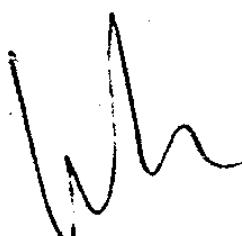
Ведущая организация – Всесоюзный институт авиационных  
материалов

Зашита состоится 23 октября 1991г. в 15 часов на заседании  
специализированного совета К064.19.03 по присуждению ученой сте-  
пени кандидата физико-математических наук в Челябинском государ-  
ственном университете по адресу: 454136, г.Челябинск, ул.Братьев  
Кашириных, 129, Физический факультет ЧелГУ, комн.223.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧелГУ.

Автореферат разослан "23" октября 1991г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат физико-математических  
наук, доцент



Н.А. Мамаев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сплавы системы  $Al-Zn$  являются основой большого класса промышленных конструкционных сплавов, используемых в современной технике. В режиме эксплуатации они могут находиться как в гомогенном, так и в гетерогенном состояниях. При этом их технологические параметры не должны снижаться. Разработка таких сплавов невозможна без изучения физико-механических свойств, атомно-кристаллической структуры сплавов в однофазном состоянии и без умения управлять процессами, протекающими в них при переходе в равновесное состояние. Одним из таких процессов является распад пересыщенных твердых растворов (ПТР).

Распад ПТР – это процесс установления термодинамического равновесия в исходной неравновесной системе путем выделения частиц новой фазы. При этом система, как правило, проходит ряд метастабильных состояний. По этому вопросу в настоящее время накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал. Изучены механизм и кинетика структурных и фазовых превращений при распаде ПТР, преемственность и последовательность в развитии промежуточных метастабильных фаз, влияние внешних воздействий на процессы выделения, особенности явления возврата в сплавах и т.д. Вместе с тем, до сих пор остаются недостаточно изученными вопросы, касающиеся выяснения особенностей тонкой структуры сплавов как в однофазном состоянии, так и на самых ранних стадиях распада, в основном, определяющих характер дальнейших фазовых превращений, влияющих, в конечном счете, на формирование свойств сплавов. Причиной тому является отсутствие необходимых данных об элементарных процессах, протекающих в области однофазного состояния сплавов, и их влиянии на последующий распад. Отчасти такое положение связано со сложностью получения надежных количественных данных по основным параметрам структурного состояния твердых растворов. Все это сдерживает разработку единой теории фазовых превращений в сплавах. Поэтому представляются важными исследования, которые позволили бы построить полную картину реального состояния сплавов в области однофазного равновесия и выяснить его влияние на дальнейший характер процесса распада.

Цель работы – изучение ближнего расслоения в сплавах  $Al-Zn$  в области однофазного равновесия в зависимости от температуры гомогенизации и концентрации растворенного элемента; установле-

ние связи параметров ближнего расслоения с параметрами, характеризующими состояние сплавов в неравновесном состоянии; выяснение влияния ближнего расслоения на кинетику и механизм ранней стадии распада сплавов  $\text{Al-Zn}$ .

Научная новизна. Определены структурные и термодинамические параметры, характеризующие ближнее расслоение в сплавах системы  $\text{Al-Zn}$ , находящихся в равновесном состоянии более, чем для двух координационных сфер. Показано, что параметры ближнего расслоения зависят от температуры гомогенизации, концентрации растворенного элемента и существенным образом влияют на кинетику и механизм начальной стадии распада сплавов.

Определены параметры, характеризующие зоны Гинье-Престона (ГП) в сплавах  $\text{Al-Zn}$  (размер зон, концентрация в них растворенного элемента, объемная доля и т.д.), и показано, что они находятся в прямой зависимости от параметров ближнего расслоения.

Обнаружено, что для каждого из сплавов  $\text{Al-Zn}$  до 30 масс.% цинка существует узкий интервал температур гомогенизации, условно названный нами областью критических температур,  $\Delta T_{\text{кр}}$ . Закалка сплавов от температур  $T_3 > \Delta T_{\text{кр}}$  обеспечивает выделение сферических зон ГП. Закалка от  $T_3 < \Delta T_{\text{кр}}$  приводит к образованию модулированной структуры (МС). Полученные экспериментальные результаты обоснованы теоретическими расчетами.

Установлено, что механизм ранней стадии распада сплавов  $\text{Al-Zn}$ , закаленных от  $T_3 > \Delta T_{\text{кр}}$ , описывается спинодальной теорией Кана.

Практическая ценность. Полученные в работе данные о связи структурных параметров ближнего расслоения с параметрами характеризующими зоны ГП, способствуют углублению представлений о фазовых превращениях протекающих в сплавах  $\text{Al-Zn}$  на ранних стадиях распада и открывают новые возможности управления свойствами сплавов.

Результаты работы могут быть использованы при разработке оптимальных режимов термических и термомеханических обработок алюминиевых сплавов.

Методика количественного анализа ранних стадий распада сплавов  $\text{Al-Zn}$  может быть использована и при изучении других систем твердых растворов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Степень ближнего расслоения в однофазных твердых растворах  $\text{Al-Zn}$  увеличивается при понижении температуры гомогенизации ( $T_g$ ) и повышении содержания растворенного элемента. Ближнее расслоение сопровождается поглощением тепла и характеризуется положительным отклонением от закона идеальных растворов; причем, чем ниже  $T_g$ , тем больше степень такого отклонения.

2. По характеру изменения ближнего расслоения при изменении  $T_g$  сплавы  $\text{Al-Zn}$  делятся на две группы: сплавы с содержанием цинка до 30 масс.% (I группа) и сплавы с содержанием цинка больше, чем 30 масс.% (II группа). В сплавах I группы при понижении  $T_g$  степень ближнего расслоения увеличивается; в сплавах II группы характер ближнего расслоения на координационных сферах не зависит от  $T_g$ . Такая особенность сплавов может быть обусловлена тем, что доминирующим становится усиление химического взаимодействия между атомами разного сорта.

3. Ближнее расслоение в однофазных сплавах является подготовительным этапом распада. При этом области ближнего расслоения играют роль центров формирования зон ГП.

4. Кинетика ранней стадии распада сплавов  $\text{Al-Zn}$  существенным образом зависит от степени ближнего расслоения, которая в свою очередь, зависит от  $T_g$  под закалку. При закалке сплавов от  $T_g > \Delta T_{\text{кр}}$  распад протекает путем образования сферических зон. Если же сплавы закалить от  $T_g < \Delta T_{\text{кр}}$ , то возникает МС. Образование зон ГП обусловлено высоким пересыщением твердого раствора вакансиями и их ролью в релаксации упругих напряжений вблизи первоначальных зародышей новой фазы. Напротив, МС возникает при незначительном пересыщении твердого раствора неравновесными вакансиями и больших упругих напряжениях вблизи выделений новой фазы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на III Всесоюзном совещании по старению сплавов (Свердловск, 1979), III Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1981), научно-практической конференции по физике и химии твердого тела (Челябинск, 1981), IV Всесоюзном совещании по старению металлических сплавов (Свердловск, 1984), конференции по субструктурному упрочнению металлов (Киев, 1985), II Всесоюзной школе по физике и химии рыхлых и слоистых кристаллических структур (Харьков, 1988 г.) и IV Всесоюзном совещании по старению металлических сплавов (Свердловск, 1989 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в II работах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов, содержит 145 страниц текста, 25 рисунков, 8 таблиц. Список литературы включает 232 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность, цель, научная новизна работы, а также приведены положения, представленные к защите.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. В ней отмечены особенности существующих теорий, описывающих однофазное состояние твердых растворов. Основным результатом этих теорий является то, что они дают возможность ввести параметр порядка ( $\alpha$ ), позволяющий характеризовать взаимное расположение атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки твердых растворов. Если  $\alpha < 0$ , то в твердом растворе имеет место ближнее упорядочение, если же  $\alpha > 0$ , то - ближнее расслоение. Недостатком их является то, что они основаны на модели ближнего взаимодействия.

Рассматриваются некоторые положения электронной теории ближнего порядка. Из этой теории следует, что характер взаимного расположения атомов компонентов сплава по узлам кристаллической решетки зависит от электронной концентрации.

Отмечено, что в настоящее время состояние однофазных твердых растворов эффективнее описывать с применением методов статистической термодинамики. Одним из них является метод статических концентрационных волн, разработанный Кривоглазом и Хачатуряном, который дает возможность определить параметры порядка для произвольного числа координационных сфер по распределению интенсивности диффузного рассеяния (ДР) в обратном пространстве матрицы твердого раствора.

Проведен критический анализ работ, посвященных изучению ближнего расслоения и распада в сплавах Al-Zn. Обсуждаются работы, в которых исследовали механизм зарождения и роста зон ГП в сплавах Al-Zn.

Отмечается, что температура гомогенизации под закалку существенно влияет на скорость формирования зон ГП и их размеры при старении. Приводятся различные кинетические модели, объясняющие высокую скорость зарождения и роста зон. В отдельных работах пред-

полагалось, что зародыши новой фазы растут на неоднородностях, имеющих место в однофазной области. Однако экспериментально эти предположения не были подтверждены.

Отмечено, что при образовании зон ГП изменяется электронная структура сплавов  $Al-Zn$ . Изучены закономерности изменения метастабильных состояний в зависимости от термических обработок.

Возникновение МС в стареющих сплавах одни авторы связывают со спинодальным распадом, другие же полагают, что МС образуются в результате взаимодействия полей упругих напряжений, вызванных несоответствием кристаллических решеток фазы выделения и матрицы. Под действием таких напряжений частицы новой фазы выстраиваются в ряды вдоль определенных кристаллографических направлений. Предложены кинетические оценки условий образования МС в сплавах с отрицательным и положительным параметрами анизотропии. Однако в этих работах не рассматривалось влияние пересыщения твердого раствора избыточными вакансиями на величину упругих напряжений. Решение этого вопроса связано с разработкой критерия образования МС.

В этой главе приводится также анализ литературных данных по ДР рентгеновских лучей сплавами на ранней стадии распада. Появление эффектов ДР на рентгенограммах различными авторами интерпретируется по-разному.

Во второй главе описаны рентгеноструктурные и резистометрический методы изучения структуры сплавов как в равновесном (однофазном), так и в неравновесном (закаленном) состояниях.

Для исследования были выбраны сплавы:  $Al-Zn$ , содержащие 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40 и 45 масс.%  $Zn$ ,  $Al-0,4-2$  масс.%  $Li$ ;  $Al-Zn-Li$ , содержащие 10, 20 масс.%  $Zn$  и 0,4-2 масс.%  $Li$ . Монокристаллы сплавов  $Al-Zn$  были выращены методом "деформация - отжиг".

Термическая обработка образцов сплавов заключалась в гомогенизации при температурах выше кривой двухфазного равновесия, резкой закалке и последующем старении при комнатной температуре ( $+20^{\circ}C$ ). При изучении распада сплавов методом резистометрии образцы после закалки в воду быстро переносились в жидкий азот и затем в среду с заранее заданной температурой старения.

Изучение однофазного состояния твердых растворов проводилось на дифрактометре "Дрон-2" по схеме Брэгга-Брэнтана с использованием монохроматизированного  $CuK_{\alpha}$ -излучения и специально изготовленной высокотемпературной камеры. Измерение интенсивности ДР при каждом угле поворота счетчика проводилось не менее четырех раз. Точ-

ность определения интенсивности составляла ~3%. При этом паразитные компоненты рассеяния (комптоновское рассеяние, двойное брэгговское рассеяние, тепловое диффузное рассеяние, рентгеновское излучение воздухом, космический фон) исключались из рассмотрения. Интенсивность ДР приводилась к электронным единицам. Обработка экспериментальных результатов и расчет параметров ближнего порядка проводились методом наименьших квадратов на ЭВМ. Систематическая ошибка при определении параметров порядка для разных координационных сфер составляла |0,0001±0,0004|.

Характеристические температуры сплавов определялись по охлаждению интегральной интенсивности рентгеновской дифракционной линии (ЗИ), полученной при двух температурах: комнатной и соответствующей гомогенному состоянию.

Изучение малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей сплавами проводилось на установке "Дрон-2" с использованием монохроматизированного СиК<sub>α</sub>-излучения и вакуумной камеры типа Кратки.

Интенсивность МУР регистрировалась с угла, равного 8' от центра первичного пучка. Точность регистрации углов составляла ~40", а определения интенсивности МУР ~2%. Для получения количественной информации о состоянии стареющих сплавов, интенсивность МУР приводилась к электронным единицам. Размеры зон ГП в сплавах определялись по формуле

$$I_{\text{э.е.}} = N_3 \cdot n_{\text{эл.}}^2 \cdot \exp\left[-\frac{4\pi^2 R_1^2}{5\lambda^2} \cdot \xi^2\right],$$

где  $I_{\text{э.е.}}$  - интенсивность МУР в электронных единицах;  $N_3$  - число зон ГП в 1 см<sup>3</sup> сплава;  $n_{\text{эл.}}$  - число избыточных электронов в зоне;  $R_1$  - радиус зоны ГП;  $\lambda$  - длина волны излучения.

Исследование ДР рентгеновских лучей стареющими сплавами проводилось на установке УРС-55А с использованием стабилизированного сплошного медного излучения методом последовательных поворотов монокристаллических образцов вокруг фиксированного кристаллографического направления [100] и [110]. Ориентировка монокристаллов и вывод исследуемого узла обратной решетки сплава осуществлялись по лаурограммам и схеме Эвальда.

Измерение электросопротивления сплавов проводилось высокочувствительным мостом постоянного тока Р3009. Погрешность измерения составляла ~3%.

В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования однофазного состояния сплавов Al-Zn. Установлено, что у

реальных однофазных сплавов  $Al-Zn$  зависимость интенсивности ДР ( $I_{D.R.}$ ) от угла рассеяния  $2\theta$  имеет вид квазиосциллирующей функции и тем самым существенно отличается от таковой идеальных однофазных твердых растворов. Этот факт свидетельствует о том, что однофазные твердые растворы не однородны по составу.

Определены параметры ближнего расслоения ( $\alpha_1$ ) для первых пяти координационных сфер твердых растворов (табл. I) и проведен их анализ. Показано, что параметры  $\alpha_1$  для первых двух координационных сфер сплавов  $Al-Zn$  с содержанием цинка от 5 до 35 масс.% при любой  $T_g$  положительны. Отсюда следует, что в однофазных твердых растворах присутствуют области ближнего расслоения.

Параметры ближнего расслоения увеличиваются (по абсолютной величине) при понижении  $T_g$  и повышении концентрации растворенного элемента ( $C_{Zn}$ ).

Показано, что факт существования ближнего расслоения в сплавах  $Al-Zn$  в хорошем согласии с представлениями электронной теории.

Определены термодинамические параметры, характеризующие однофазное состояние сплавов (энергия смешения  $W_e$  и химическая активность растворенного элемента  $A_{Zn}$ , табл. 2). При повышении  $C_{Zn}$  и понижении  $T_g$   $A_{Zn}$  увеличивается. У исследованных сплавов  $Al-Zn$  коэффициент активности  $f_{Zn} = \frac{A_{Zn}}{C_{Zn}} > 1$ , что соответствует положительному отклонению от закона идеальных растворов. Отсюда следует, что в сплавах  $Al-Zn$  смешение компонентов должно сопровождаться поглощением тепла, а распад в процессе закалки может происходить по спинодальному механизму.

По характеру изменения параметра ближнего расслоения сплавы  $Al-Zn$  делятся на две группы: сплавы с содержанием цинка примерно до 30 масс.% (I группа) и сплавы с содержанием цинка больше, чем 30 масс.%. (II группа). В сплавах I группы при понижении  $T_g$  степень ближнего расслоения возрастает, а в сплавах II группы характер ближнего расслоения не зависит от  $T_g$ . Этот результат можно объяснить, если предположить, что в сплавах  $Al-Zn$  II группы происходит усиление химического взаимодействия между атомами разного сорта.

Показано, что  $C_{Zn} = 30$  масс.% для сплавов  $Al-Zn$  является критической. При увеличении  $C_{Zn}$  до 30 масс.% электронная концентрация ( $C_{el}$ ) в сплаве уменьшается; при дальнейшем увеличении  $C_{Zn}$  вместо ожидаемого уменьшения  $C_{el}$  происходит увеличение степени дефектности кристаллической решетки. Поэтому распределение электронного

Таблица I

Значения параметров ближнего расслоения для первых пяти координационных сфер  
сплавов  $\text{Al-Zn}$  при разных температурах гомогенизации,  $T_g$

Состав сплава, масс.-% Zn	$T_g = 450^\circ\text{C}$					$T_g = 300^\circ\text{C}$				
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$
10	0,029	0,014	0,008	-0,003	-0,0004	0,035	0,027	0,021	0,005	0,0008
20	0,087	0,022	0,017	-0,006	-0,002	0,106	0,061	0,033	0,008	0,0025
25	0,103	0,071	0,037	-0,013	-0,007	0,113	0,107	0,094	0,052	0,007
30	0,12	0,093	-0,044	0,027	-0,009	0,126	0,116	-0,108	0,081	-0,011
35	0,16	0,11	-0,049	0,033	-0,014	0,137	0,121	-0,115	0,093	-0,018

-II -

Таблица 2

Значения химической активности цинка и энергии смешения для первых пяти координационных сфер сплавов  $Al-Zn$  при температурах гомогенизации разных  $450^{\circ}C$  (а) и  $300^{\circ}C$  (б).

а

Состав сплава, масс.-%Zn	$T_g = 450^{\circ}C$					
	$\alpha_{Zn}$	$W_1 \cdot 10^2, эВ$	$W_2 \cdot 10^2, эВ$	$W_3 \cdot 10^2, эВ$	$W_4 \cdot 10^2, эВ$	$W_5 \cdot 10^2, эВ$
20	0,12	-1,7	-0,23	-0,31	0,58	0,13
25	0,17	-1,3	-1,2	-0,55	1,1	0,38
30	0,20	-2,1	-1,2	1,6	-1,1	0,16
35	0,25	-2,4	-0,92	1,8	-0,13	0,13

б

Состав сплава, масс.-%Zn	$T_g = 300^{\circ}C$					
	$\alpha_{Zn}$	$W_1 \cdot 10^2, эВ$	$W_2 \cdot 10^2, эВ$	$W_3 \cdot 10^2, эВ$	$W_4 \cdot 10^2, эВ$	$W_5 \cdot 10^2, эВ$
20	0,14	-1,3	-0,21	-0,38	0,18	0,32
25	0,22	-0,44	-0,52	-0,86	-0,41	0,62
30	0,21	-3,6	-0,66	3,8	-3,1	4,1
35	0,44	-3,8	0,83	3,7	-2,8	-0,21

заряда в сплавах II группы существенно отличается от такового в сплавах I группы. В последних экранирующий заряд электронов или дырок по величине равен избыточному заряду примесного иона и первоначальная граница Ферми не меняется. В сплавах же с достаточно высоким содержанием растворенного элемента экранирующий заряд не точно равен заряду примесного иона, а несколько меньше. Разница между этими зарядами (дефект экранировки) вызывает изменение энергии Ферми в сплаве: при введении в сплав дополнительных электронов граница Ферми повышается, а при введении дырок, как это имеет место в сплавах  $\text{Al-Zn}$ , граница Ферми будет понижаться. В таком случае примесные атомы должны отдавать свои электроны или дырки в состав общего электронного газа. Тогда все области атомов цинка должны заряжаться отрицательно, а области атомов алюминия – положительно. Такая гетерополярность приводит к возникновению также, как и в ионных кристаллах, кулоновских сил.

Изучена зависимость характеристической температуры  $\Theta$  однофазных сплавов  $\text{Al-Zn}$  при  $400^\circ\text{C}$  от  $C_{\text{Zn}}$ . Показано, что  $\Theta$  понижается при увеличении  $C_{\text{Zn}}$ . Среднеквадратичные смещения атомов  $\bar{U}^2$  также уменьшаются, а величина  $m\theta^2$  ( $m$  – масса атома), определяющая уровень сил межатомной связи в кристаллах, увеличивается. Эти результаты также свидетельствуют об усилении химической связи между атомами компонентов твердого раствора  $\text{Al-Zn}$  при росте  $C_{\text{Zn}}$ .

Рассмотрено влияние третьего компонента – лития (2 масс. %), на характер ближнего расслоения в сплаве  $\text{Al-Zn}$  с 20 масс. %  $\text{Zn}$ . Обнаружено, что при охлаждении бинарного сплава, предварительно нагревшего до  $500^\circ\text{C}$ , кривая относительного изменения удельного электросопротивления  $(\frac{\Delta R}{R_0})$  в гомогенной области располагается существенно выше, чем кривая, полученная при нагреве. В случае охлаждения тройного сплава  $\text{Al-Zn-Li}$ , также предварительно нагревшего до  $500^\circ\text{C}$ , кривая изменения  $\frac{\Delta R}{R_0}$  располагается ниже таковой, полученной при нагреве. Причем, чем выше скорость охлаждения, тем больше этот эффект. Такое изменение удельного электросопротивления сплава  $\text{Al-Zn}$  при добавке к нему лития может быть объяснено переходом ближнего расслоения в ближнее упорядочение.

Показано, что зарождение зон ГП более обосновано искать, исходя из представлений о неоднородности по составу однофазного состояния твердых растворов.

На основе анализа распределения атомов по узлам решетки сплава  $\text{Al}-20$  масс. %  $\text{Zn}$  и применения законов теории вероятностей показано, что число случайных флуктуаций состава в  $1 \text{ см}^3$  гомогенного

твёрдого раствора составляет примерно столько же, сколько и число зон ГП. Такой результат позволяет заключить, что центрами роста зон ГП являются области ближнего расслоения, сохраняющиеся в сплавах  $Al-Zn$  в результате резкой закалки.

Установлена связь между начальным отклонением содержания растворенного элемента в областях ближнего расслоения  $\Delta C_0$  от среднего значения  $\bar{C}$  по всему твердому раствору и конечной концентрацией цинка в зонах ГП. Результаты показали, что содержание цинка в зонах ГП тем больше, чем больше  $\Delta C_0$  (табл.3).

Таблица 3

Значения начального  $\Delta C_0$  и максимального  $\Delta C_M$  отклонений цинка в областях ближнего расслоения от среднего состава сплавов  $Al-Zn$ , закаленных от разных  $T_F$  и состаренных при комнатной температуре.  $C_3$  - концентрация цинка в зонах ГП

Ат.%Zn	$Al-Zn$ (10 масс.% Zn)			$Al-Zn$ (20 масс.% Zn)		
	$T_F=560^{\circ}C$	$T_F=500^{\circ}C$	$T_F=400^{\circ}C$	$T_F=550^{\circ}C$	$T_F=500^{\circ}C$	$T_F=380^{\circ}C$
$\Delta C_0$	20	21,5	24	26,6	27,6	30
$\Delta C_M$	31,9	36	45,6	45,3	50,9	58
$C_3$	36,3	40,4	50	54,7	60,3	67,4

Предложена методика количественного анализа состояния сплавов, находящихся на ранней стадии старения. Определены параметры зон ГП (размер зон, их объемная доля, концентрация в них растворенного элемента и т.д., табл.4). Показано, что эти параметры зависят от температуры закалки и концентрации цинка в твердом растворе таким же образом, как и параметры ближнего расслоения. Делается предположение о существовании превосходящей связи между областями ближнего расслоения и зонами ГП.

Области ближнего расслоения в сплавах  $Al-Zn$  и  $Al-Zn-Li$  играют не только роль центров роста выделений новой фазы, но и предопределяют ее структуру. Исследования, проведенные методом МУР рентгеновских лучей, показали, что сплавы  $Al-Zn-Li$  вызывают рассеяние не только в области малых углов (как и бинарные сплавы  $Al-Zn$ ), но и в области первой сверхструктурной линии (100). При увеличении содержания лития интенсивность рассеяния в окрестности этой

таблица 4  
Значения параметров состояния сплавов  $Al-Zn$ , закаленных от разных температур,  $T_3$

Состав, % Zn масс.-%	$T_3, {}^{\circ}C$	$R_1, \text{НМ}$	$R_2, \text{НМ}$	$\Delta R, \text{НМ}$	$\mu \cdot 10^{17},$	$\mu_{\text{ел}}$	$\sigma_{\text{раст}} \cdot 10^{20},$ $\text{CM}^{-3}$	$C_1, \%$ ат.-%	$C_2, \%$ ат.-%
					$\text{cm}^{-3}$				
10	560	2,6	6,9	4,3	7,16	1573	12,1	36,3	2,6
	500	3,5	10,9	7,4	1,82	4724	8,6	40,4	3,2
	400	4,4	17,6	13,2	0,44	12774	5,6	50,0	3,7
20	550	3,0	6,8	3,8	7,53	3088	23,3	54,7	5,2
	500	3,8	10,6	6,8	2,03	8654	17,6	60,3	6,9
	380	4,9	18,8	13,9	0,36	24480	8,8	67,4	8,4

линии повышается, а при уменьшении содержания лития - понижается. Делается заключение, что в сплавах  $Al-Zn$ -II образуются зоны ГП двух сортов: зоны, обогащенные только атомами цинка, и зоны, обогащенные как атомами цинка, так и атомами лития. Характер изменения электросопротивления сплава  $Al-Zn$ -II при повышении в нем содержания лития также свидетельствует о том, что степень ближнего упорядочения в зонах увеличивается.

В четвертой главе приведены результаты по влиянию однофазного состояния на характер начальной стадии распада сплавов  $Al-Zn$ . Показано, что возникновение зон ГП или МС существенным образом зависит от параметров, характеризующих твердый раствор еще в однофазном состоянии. Методом ДР рентгеновских лучей обнаружено, что для каждого из сплавов  $Al-Zn$ , содержащих от 5 до 25 масс.%  $Zn$ , существует узкий интервал критических температур гомогенизации,  $\Delta T_{kr}$ , который разделяет всю температурную область однофазного состояния (от линии солидуса до кривой двухфазного равновесия) на два интервала. При закалке сплавов от  $T_3 > \Delta T_{kr}$  распад протекает с образованием сферических зон ГП. Если же сплавы закалить от  $T_3 < \Delta T_{kr}$ , то распад протекает путем возникновения МС. О существовании  $\Delta T_{kr}$  у сплавов  $Al-Zn$  свидетельствуют также результаты, полученные методами электронной микроскопии и резистометрии.

Показано, что  $\Delta T_{kr}$  сплавов  $Al-Zn$  зависит от  $C_{Zn}$ : при увеличении последней  $\Delta T_{kr}$  уменьшается.

Выяснено, что ответственными за изменение характера распада сплавов при закалке от  $T_3 > \Delta T_{kr}$  и  $T_3 < \Delta T_{kr}$  являются ближнее расслоение и пересыщение твердого раствора вакансиями. При этом важное значение приобретает учет соотношения между поверхностной энергией и энергией упругих напряжений, возникающих вблизи выделений новой фазы. Первая из них способствует стабилизации зародышей фазы выделения, а вторая - усиливает стимул к распаду. При закалке от  $T_3 > \Delta T_{kr}$  из-за высокого пересыщения вакансиями и релаксации ими упругих напряжений вблизи зародышей фазы выделения превалирующей становится поверхностная энергия, а при закалке от  $T_3 < \Delta T_{kr}$  - упругая энергия.

Сделана попытка обосновать изложенное выше теоретически. С этой целью, рассматривая закаленный сплав  $Al-Zn$  как однородный изотропный континуум, а зоны ГП в нем как центры дилатации, предложено выражение для упругой энергии твердого раствора:

$$\Delta E_{upr} = \gamma \frac{\pi}{n_1} \left(1 - \frac{n_1}{n_{max}}\right)^2,$$

где  $\bar{n}$  - среднее значение концентрации вакансий в закаленном сплаве;  $n_1$  - концентрация вакансий вблизи зон ГП;  $n_{\max}$  - концентрация вакансий, необходимых для полной релаксации упругих напряжений вблизи зон;  $f$  - эффективная плотность упругой энергии. Из этого выражения видно, что при увеличении  $T_3$   $n_1$  стремится к  $n_{\max}$  и  $E_{\text{упр}} \rightarrow 0$ . В этом случае превалирующей становится поверхностная энергия, которая стабилизирует зоны ГП. При понижении  $T_3$   $n_1$  уменьшается и при выполнении условия  $n_1 \ll n_{\max}$   $\Delta E_{\text{упр}} = f \cdot (\bar{n}/n_1)$ . Отсюда следует, что  $\Delta E_{\text{упр}}$  принимает максимальное значение, равное  $f$ , при  $\bar{n} = n_1$ . При этих условиях в твердом растворе может образоваться МС. Приведенные в работе теоретические оценки в хорошем согласии с экспериментальными данными.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом высокотемпературной рентгеновской спектрометрии изучена структура однофазных твердых растворов  $\text{Al-Zn}$  в широком температурном и концентрационном интервалах. Установлено, что степень ближнего расслоения в них увеличивается при понижении температуры гомогенизации и повышении концентрации растворенного элемента.

2. Показано, что по характеру изменения ближнего расслоения на первых пяти координационных сферах сплавы  $\text{Al-Zn}$  возможно разделить на две группы: сплавы с содержанием цинка примерно до 30 масс.% (I группа) и выше 30 масс.% (II группа). В сплавах I группы при понижении температуры гомогенизации степень ближнего расслоения увеличивается, в сплавах же II группы ближнее расслоение не зависит от температуры. Такое разделение сплавов  $\text{Al-Zn}$  на две группы, возможно, связано с изменением их электронной структуры при повышении концентрации цинка выше 30 масс.%.

3. На основании теоретических оценок и сопоставления их с экспериментальными данными показано, что области ближнего расслоения в сплавах  $\text{Al-Zn}$  должны играть роль центров формирования зон Гинье-Престона.

4. Изучено влияние однофазного состояния сплавов  $\text{Al-Zn}$  на характер их распада. Для каждого из этих сплавов с содержанием цинка меньше, чем 30 масс.%, существует узкий интервал критических температур гомогенизации,  $\Delta T_{\text{кр}}$ , который разделяет область однофазного состояния на два интервала: при закалке от температур, больших  $\Delta T_{\text{кр}}$ , распад сплавов протекает по механизму образования и

роста зон ГП; если же сплавы закалить от  $T_3 \leq 4T_{kr}$ , то распад протекает с образованием модулированной структуры.

5. Сопоставление параметров характеризующих областей ближнего расслоения (объемная доля областей, концентрация в них растворенного элемента, размер и т.д.) с таковыми зон ГП позволяет заключить, что между ними существует преемственная связь.

Публикации. Основное содержание диссертации представлено в следующих печатных работах:

1. Эмирбеков Э.Т., Клещев Г.В. Эффект гомогенизации у сплавов  $Al-Zn$  // Вопросы физики твердого тела. -Челябинск, 1976. -Вып. 6. -С. II9-II1.

2. Эмирбеков Э.Т., Клещев Г.В. Зависимость продолжительности зонной стадии старения сплавов  $Al-Zn$  от температуры закалки // ФММ. -1977. -Т.43, № 2. -С.424-426.

3. Шумилов Д.В., Эмирбеков Э.Т., Клещев Г.В. Особенности зонной стадии распада пересыщенного твердого раствора в сплавах  $Al-Zn$  // III Совещание по старению сплавов: Тез. докл. Свердловск, 1979. -С.15.

4. Клещев Г.В., Эмирбеков Э.Т. О критической температуре закалки сплавов  $Al-Zn$  // Научно-техническая конференция по физике и химии твердого тела. -Челябинск, 1981. -С.73-74.

5. Эмирбеков Э.Т. О связи ближнего расслоения и зонаобразования в сплавах  $Al-Zn$  // Челябинский пединститут -Челябинск, 1988, -8с. -Деп. в ВИНИТИ 17.03.88, № 2082-В88.

6. Эмирбеков Э.Т., Клещев Г.В. О ближнем расслоении в однофазных сплавах  $Al-Zn$  // ФММ. -1989. -Т.67, вып. 3. -С.531-535.

7. Эмирбеков Э.Т. Об одной особенности ближнего расслоения в однофазных сплавах  $Al-Zn$  // ФММ. -1989. -Т.68, вып. 6. -С. II35-II38.

8. Эмирбеков Э.Т. Определение термодинамических характеристик однофазных твердых растворов  $Al-Zn$  // ФММ. -1989. -Т.68, вып. 6. -С. II44-II47.

9. Эмирбеков Э.Т. О кинетике ранней стадии распада сплавов  $Al-Zn$  /Челябинский пединститут -Челябинск, 1989. -IIс. -Деп. в ВИНИТИ 17.02.89, № 1086-В86.

10. Эмирбеков Э.Т., Клещев Г.В. Количественный анализ сплавов  $Al-Zn$  на ранней стадии распада // Изв. вузов. Физика. -1989. -№ 8. -С.29-34.

II. Эмирбеков Э.Т. О продолжительности зонной стадии распада сплавов  $Al-Zn$ . // Изв. вузов. Цветная металлургия. -1989. -№3.  
-С.110-112.

