

Уральское отделение Российской Академии Наук
Институт физики металлов

На правах рукописи
УДК 669.112:53.091

Разумов Илья Кимович

Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург, 2005 год

Работа выполнена в Институте физики металлов УрО РАН

Научные руководители:

доктор физ. – мат.наук, гл.н.с. ИФМ УрО РАН
кандидат техн. наук, доцент УГППУ

Горностырев Ю.Н
Гапонцев В.Л.

Официальные оппоненты:

доктор физ.-мат. наук, профессор **В.Г.Вакс**
доктор техн. наук, профессор **В.В.Попов**

Ведущая организация:

Уральский Государственный Технический Университет
(физико-технический факультет)

Защита состоится “ ____ ” _____ 2005 г. в ____ часов на заседании
Диссертационного Совета Д 004.003.01 при Институте физики металлов
УрО РАН по адресу : Екатеринбург, 620219, ул. С.Ковалевской 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН по
адресу : Екатеринбург, 620219, ул. С.Ковалевской 18

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2005 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета:

доктор физ.-мат. наук

Н.Н.Лошкарева

Актуальность темы диссертации

Современные материалы часто представляют собой многокомпонентные сплавы, свойства которых определяются их фазовым и структурным строением, сформированным в результате предшествующей термомеханической обработки. Поэтому проблема управления структурным состоянием занимает важное место в общей стратегии разработки новых материалов. Несмотря на интерес исследователей, до последнего времени не удавалось добиться значимых теоретических результатов в этой области. Традиционные подходы, базирующиеся на принципах равновесной термодинамики, ограничены в своих возможностях разработкой диаграмм фазового равновесия и предсказанием на этой основе объемных долей выпадающих фаз при больших временах выдержки. Однако, для анализа морфологии выделений, необходима разработка кинетических моделей фазовых превращений. Достижения последних лет связаны с развитием метода “фазовых полей” (А.Г.Хачатурян и др.,1993), основные идеи которого изложены ранее в модели Кана и Хильярда, а микроскопическое обоснование дано в работах В.Г. Вакса, Ж. Ф Гое, М. Плапп. В рамках этого метода исследуются спинодальный распад, рост эвтектоидных колоний, формирование зон Гинье-Престона и т.д.

Особое внимание привлекают фазовые превращения в нанокристаллических сплавах. В частности, в нанозеренных материалах полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД) наблюдают аномальный распад (Ni-Cr, Ni-Pd, Fe-B, Mn-B, Fe-Si), формирование пересыщенных твердых растворов (Cu-Al, Fe-Al, Fe-Cu, Cu-Ag, Fe-Bi, Cu-Cr) и сильно-дисперсных структур (Cu-Co, Fe-Cr), а также циклические реакции (Fe-B, Ti-Co). Наблюдаемые эффекты не удается понять из диаграмм фазового равновесия, что ограничивает возможности использования равновесной термодинамики в нанозеренных материалах. В то же время, существующие кинетические подходы обычно не принимают во внимание внутреннюю гетерогенность материала, обусловленную наличием границ зерен и других дефектов структуры. Поэтому развитие современных моделей для описания кинетики превращения в неоднородных системах и применение их к нанокристаллическим материалам представляется перспективным и актуальным.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы является развитие микроскопических подходов к описанию диффузионно-контролируемых фазовых превращений в присутствии границ зерен на примере распада бинарного сплава. Ставятся задачи выяснить а) роль потоков неравновесных вакансий, генерируемых границами зерен при ИПД, в распаде твердых растворов; б) роль размера зерна и локального изменения термодинамических факторов вблизи границ зерен в развитии фазовой нестабильности и кинетике превращения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Модель неравновесного дырочного газа обобщена на случай неоднородных систем с внутренними решеточными деформациями. Предложенная модель позволяет в единой схеме учесть локальное изменение химического потенциала, приводящее к смещению границ фазового равновесия, увеличение диффузионных подвижностей атомов вблизи границ зерен и действие потоков неравновесных вакансий.

2. Анализ влияния потоков неравновесных вакансий (ПНВ) на кинетику распада твердых растворов в поликристаллических материалах. Показано, что поток вакансий может привести к выпадению неравновесных фаз, растворению выделений, либо к формированию бегущих концентрационных волн – в зависимости от соотношения диффузионных подвижностей атомов разных сортов и расположения параметров сплава на фазовой диаграмме.

3. Предсказан размерный эффект при распаде сплава, стимулированном границами зерен и сформулированы условия его наблюдения.

4. Обнаружение новых особенностей в формировании микроструктур при спинодальном распаде, спровоцированном границами зерен: изменение условий устойчивости в приграничной области; формирование ламельной структуры распространяющейся от границ в объем; переход от ленточной морфологии выделений к капельной при вариации состава. Показано, что локальное изменение термодинамических параметров сплава вблизи границ зерен может приводить к росту дисперсности выделений при измельчении зеренной субструктуры.

Личный вклад автора

Диссертант принимал активное участие в работе, осуществляя численное и аналитическое исследование поставленных задач. Он самостоятельно обобщил модель дырочного газа на неоднородные системы и применил этот подход к исследованию кинетики распада в поликристаллических материалах с неравновесными границами зерен;

обнаружил эффекты формирования областей фиксированного состава и режимы периодические во времени при действии ПНВ; предложил механизм повышения дисперсности выделений после ИПД двухфазного сплава за счет сегрегации на границах зерен атомов одного из сортов.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Объем работы 146 страниц, работа содержит 96 формул, 40 рисунков, список литературы из 195 источников.

Во введении показана актуальность темы исследования, сформулированы основные проблемы и дано общее представление о работе. Глава 1 содержит обзор экспериментальных данных, указывающих на особенности фазовых превращений при пластической деформации (что является мотивацией работы); гипотез, высказанных разными авторами для объяснения этих особенностей; методов теоретического исследования, которые могут быть использованы при анализе. В Главе 2 проведено обобщение модели неравновесного дырочного газа на случай систем с внутренними решеточными деформациями; сформулированы допущения, лежащие в основе модели; описана методика численного анализа. Глава 3 посвящена анализу кинетики превращений при действии потоков неравновесных вакансий в сплавах с произвольной взаимной растворимостью компонент. В Главе 4 исследовано влияние искажений решетки в области границ зерен на кинетику распада сплавов. В заключении сформулированы основные результаты исследования, обсуждается степень их новизны и возможности применения к объяснению фазовых превращений при пластической деформации.

Публикация и апробация работы

По результатам работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах и 1 рукопись депонирована, 3 доклада в сборниках трудов конференций, 5 тезисов докладов. Основные результаты обсуждались на V Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем”(Екатеринбург, 2000), на IX международном семинаре “Дислокационная структура и механические свойства металлов”(Екатеринбург, 2002), III и IV международной конференции по механохимии и механическому сплавлению (Прага, 2000; Брауншвейг, Германия, 2003), на III школе-семинаре “Фазовые и структурные превращения в сталях” (Магнитогорск, 2004)

Краткое содержание работы

1. Обобщенная модель неравновесного дырочного газа для неоднородных систем с внутренними решеточными деформациями

При анализе влияния границ зерен (ГЗ) на кинетику фазовых превращений в сплавах необходимо учесть повышение диффузионной подвижности атомов и изменение их химического потенциала вблизи границ. Кроме того, необходимо учесть, что в условиях ИПД границы зерен являются источниками и стоками неравновесных вакансий.

Для решения сформулированных задач наиболее адекватна АВv модель решеточного газа (А, В -компоненты сплава, v – вакансии). В стандартном приближении среднего поля, с учетом вакансионного механизма диффузии кинетическое уравнение для концентраций записывается в виде [J.-F.Goyet, M.Plapp, W.Dieterich, P.Maass //Advances in Physics, 2003, v.52, №6, p.523-638]:

$$\frac{\partial C_{\alpha}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_{s=1}^Z [\nu_{\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_s \rightarrow \mathbf{r}) C_V(\mathbf{r}) C_{\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_s) - \nu_{\alpha}(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_s) C_V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_s) C_{\alpha}(\mathbf{r})] \quad (1.1)$$

Здесь $\alpha=A, B$; суммирование ведется по узлам первой координационной сферы. Для частоты перехода используется форма

$$\nu_A(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \nu_{A0} \exp[-(E_A^s(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) - E_A^0(\mathbf{r}_1))/kT],$$

где $E_A^0(\mathbf{r}_1)$, $E_A^s(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$ - энергии связи атома в основном состоянии и в седловой точке. Полагая, что концентрации и энергии связи в основном состоянии медленно изменяются на расстояниях порядка параметра решетки, можно перейти к континуальному представлению, разлагая правую часть (1.1) в ряд по степеням $\mathbf{a}_s$.

$$\frac{\partial C_{\alpha(V)}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha(V)}(\mathbf{r}, t), \quad \alpha=A, B \quad (1.2)$$

$$\mathbf{J}_{\alpha} = \omega_{\alpha} C_{\alpha} C_V \nabla (\ln(C_V / C_{\alpha}) - E_{\alpha}^0 / kT), \quad \mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B + \mathbf{J}_V = 0 \quad (1.3)$$

$$\omega_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{a^2 Z}{2} \nu_{A0} \exp\left[\frac{E_A^0(\mathbf{r}) - E_A^s(\mathbf{r})}{kT}\right] \quad (1.4)$$

При $E_{\alpha}^s(\mathbf{r}) = const$ выражение (1.3) совпадает с полученным ранее в рамках модели “дырочного газа” [Процессы взаимной диффузии в сплавах. /Под ред. К.П.Гурова. -М.:Наука, 1973], которое широко использовалось для изучения явления радиационно стимулированных сегрегаций.

Энергия связи атома определяется суммой энергий парных межатомных взаимодействий $\varphi^{\alpha\beta}(\xi)$ по узлам решетки. В континуальном приближении ее можно представить в виде

$$E_{\alpha}^0(\mathbf{r}) = (\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}))(C^{\beta}(\mathbf{r}) + R_{\alpha}^2 \Delta C^{\beta}(\mathbf{r})) + \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}), \quad \alpha \neq \beta \quad (1.5)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_k \varphi^{\alpha\beta}(\xi_k), \quad R_{\alpha}^2(\mathbf{r}) = \frac{\sum_k \xi_k^2 (\varphi^{\alpha\beta}(\xi_k) - \varphi^{\alpha\alpha}(\xi_k))}{2(\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}))}, \quad \xi_k = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|$$

Выражения (1.2)-(1.5) дают естественное обобщение модели “дырочного газа” на случай неоднородных систем, в которых параметры $\Phi_{ij} = \Phi_{ij}(\mathbf{r})$, определяющие термодинамическое состояние сплава, отклоняются от своих средних значений. Вблизи ГЗ это может быть связано как с изменением координационного числа, так и с решеточными искажениями, создаваемыми ансамблями зернограничных дислокаций или стыковыми дисклинациями; последнее обстоятельство особенно существенно в случае неравновесных ГЗ. С учетом (1.5), поток атомов сорта α (1.3) можно представить в форме:

$$\mathbf{J}_{\alpha} = -\frac{\omega_A \omega_B C_A C_B C_V}{(\omega_A C_A + \omega_B C_B)} \left\{ \frac{\mathbf{J}_V}{\omega_B C_B C_V} + \frac{(1 - \Psi C_A C_B)}{C_A C_B} \nabla C_{\alpha} - \frac{R^2}{2} \nabla(\Psi \Delta C_{\alpha}) + \frac{1}{2} [\nabla \phi^{\alpha} + (1 - 2C_{\alpha}) \nabla \Psi] \right\} \quad (1.6)$$

$$\alpha, \beta = A, B, \quad \alpha \neq \beta; \quad \phi^{\alpha} = (\Phi_{\alpha\alpha} - \Phi_{\beta\beta}) / kT,$$

$\Psi = (2\Phi_{AB} - \Phi_{AA} - \Phi_{BB}) / kT$ - безразмерная энергия смешения

Первое слагаемое в фигурных скобках отвечает за обратный эффект Киркендала (расслоение сплава под действием потока вакансий); второе - за восходящую диффузию в закритической области; третье имеет тот же смысл, что и вклад границ концентрационных неоднородностей в уравнении Кана-Хильярда; наконец, последнее слагаемое обусловлено пространственной неоднородностью системы и предложено здесь впервые,

$$\delta J_{\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{\omega_A \omega_B C_A C_B C_V}{2(\omega_A C_A + \omega_B C_B)} [\nabla \phi^{\alpha} + (1 - 2C_{\alpha}) \nabla \Psi] \quad (1.7)$$

причем выражение $\delta\mu^\alpha = kT(\nabla\phi^\alpha + (1 - 2C_\alpha)\nabla\Psi)$ описывает изменение химического потенциала, связанное с градиентами термодинамических факторов вблизи границ зерен. Ранее при анализе спровоцированного границами спинодального распада для $\delta J_\alpha(\mathbf{r})$ постулировались простые зависимости. В частности, в модели [S.Puri, H.L.Frisch // Phys. Rev. E, 2002, v.66, p. 061602] направляемого поверхностью распада принималось скачкообразное изменение химпотенциала на ГЗ, что соответствует $\delta J_\alpha(\mathbf{r}) \sim \delta(\mathbf{r})$. В работах [Власов Н.М., Гонтарь А.С., Зазноба В.А.//ФТТ, 2001, т.71, №5, с.63; Aichmayer B., Fratz P., Puri S., Saller G. // Phys. Rev Lett., 2003, v. 91, 015701] было обращено внимание, что в неравновесных условиях существенную роль в распаде сплавов может играть дальнедействующий характер возмущения, создаваемого поверхностями раздела, вида $\delta J_\mu(\mathbf{r}) \sim 1/r$. Выражение (1.7) показывает, что вклад в поток, связанный с изменением параметров химической связи в области ГЗ, является более сложным и нетривиально зависит от концентрации и характера межатомного взаимодействия. При этом изменение параметров Φ_{ij} приводит не только к дополнительному вкладу в химпотенциал, но также и к изменению диффузионных подвижностей атомов (1.4).

Кривая растворимости и спинодаль в рассматриваемой модели определены формулами

$$\frac{1}{2C_A - 1} \ln\left(\frac{C_A}{1 - C_A}\right) = \frac{\Psi}{2}, \quad 1 - \Psi C_A C_B = 0 \quad (1.8)$$

В области ниже купола спинодали (Рис.1.1, область 3) сплав теряет устойчивость относительно длинноволновых флуктуаций состава. Между кривой растворимости и спинодалью (Рис.1.1, области 2,4) распад протекает по механизму образования и роста зародышей.

Эволюция распределения компонент исследовалась путем численного решения системы уравнений (1.2)-(1.3) с заданными начальными и периодическими граничными условиями. При этом изменениями размеров зерна пренебрегалось из-за малой концентрации вакансий. На Рис.1.2 приведены характерные картины распределения концентраций атомов и вакансий при развитии спинодального распада из однородного состояния с малыми гауссовыми флуктуациями состава при $\delta J_\mu(\mathbf{r}) = 0$, $\mathbf{J}_V \rightarrow 0$. Разные уровни концентрации отмечены градиациями

серого цвета. $C_{A(V)}^{\min}$  $C_{A(V)}^{\max}$. Наблюдаемая кинетика превращения согласуется с ранее полученными результатами. В частности, на Рис. 1.2б хорошо видна тенденция к скоплению вакансий в области межфазных границ, что впервые было отмечено в [Belashenko K.D., Vaks V.G. // J. Phys.: Condens. Matter 1998 V.10, 1965-1983].

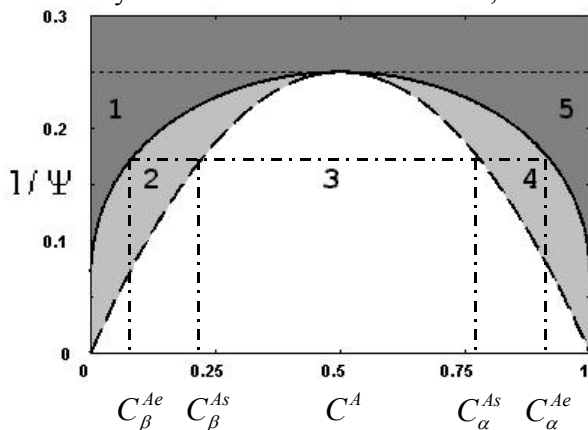


Рис.1.1. Равновесная фазовая диаграмма регулярного твердого раствора. Сплошная линия соответствует кривой растворимости, пунктирная – спинодали.

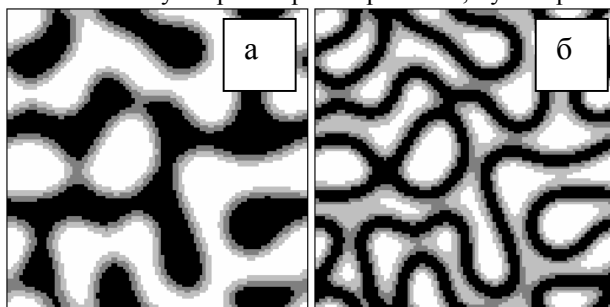


Рис.1.2. Характерные картины кинетики распада из однородного состояния с малыми флуктуациями состава. Распределения (а) атомов, (б) вакансий.

Предложенное обобщение модели неравновесного дырочного газа на случай систем с внутренними решеточными деформациями позволяет в рамках единой схемы учесть изменение подвижностей компонент и параметров химической связи вблизи границ, а также наличие потоков неравновесных вакансий, генерируемых на границах и стыках зерен. Для однородной системы фазовая диаграмма такой модели соответствует регулярному раствору, а кинетика спинодального распада согласуется с ранее известными результатами.

2. Влияние потоков неравновесных вакансий на кинетику распада твердых растворов

Согласно представлениям, сформулированным ранее [Ермаков А.Е., Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В., Горностырев Ю.Н. //ФММ, 1999, т.88, №3], потоки неравновесных вакансий (ПНВ), генерируемые на границах и стыках зерен при ИПД, могут быть ответственны за распад сплавов, протекающий по механизму обратного эффекта Киркендала. При наличии градиента концентрации вакансий атомы диффундируют в направлении источника вакансий, и расслоение сплава реализуется за счет различия диффузионных подвижностей атомов разных сортов. Эти представления оправданы, и предсказываемые на их основе эффекты существенны в тех случаях, когда механическое воздействие обеспечивает длительное однонаправленное действие потока вакансий. Анализ проводился в рамках простой модели идеального твердого раствора (высокотемпературное приближение). В то же время, ИПД осуществляют, как правило, при умеренных температурах, когда нельзя пренебречь термодинамическими стимулами распада, что требует обобщения модели на случай неидеальных твердых растворов.

Особенности распада, связанные с действием ПНВ, рассмотрены в Главе 3 диссертации, где учтена неидеальность твердого раствора. При этом изменением термодинамических факторов в области ГЗ пренебрегается. Напротив, в Главе 4 исследовано влияние изменения химпотенциала и подвижности компонент сплава вблизи ГЗ на кинетику превращений, в предположении отсутствия источников неравновесных вакансий.

Микроскопические механизмы генерации вакансий не конкретизируются; концентрации вакансий на источнике C_{Vb} и стоке C_{V0} принимаются фиксированными $C_V|_{x=0} = C_{Vb}$, $C_V|_{x=L} = C_{V0}$. Распределение концентраций в пространстве определяется числом вакансий, прошедших к данному времени от источника к стоку. Поэтому тип источника (импульсный или стационарный) не сказывается существенно на кинетике распада, если только $C_{Vb} \gg C_{V0}$. Прекращение механической активации сопровождается прекращением действия источников вакансий, в результате чего достигнутое неравновесное состояние сплава “замораживается” на длительный срок, определяемый равновесной концентрацией вакансий C_{V0} .

2.1. Сплавы с неограниченной растворимостью.

В случае $\Psi < 4$, как видно из фазовой диаграммы (см.Рис.1.1), сплав имеет неограниченную взаимную растворимость компонент. Кинетика

расслоения сплава в одномерном случае показана на Рис.2.1 (безразмерное время τ дано в единицах $(\omega_{A0} + \omega_{B0})/2L^2$). При задании граничных условий предполагалось, что распределение концентраций за пределами зерна зеркально-симметрично относительно его границы. Расслоение сплава начинается с выделения менее подвижного компонента на стоке, и образования неоднородностей более подвижного компонента на источнике вакансий. Со временем рост размеров областей неоднородностей приводит к их слиянию, а концентрации монотонно приближаются к своим предельным значениям. Если разность диффузионных подвижностей изменяет знак при значении концентрации S , на графиках распределения концентраций появляются области фиксированного состава $C_A = S$ (Рис.2.1б).

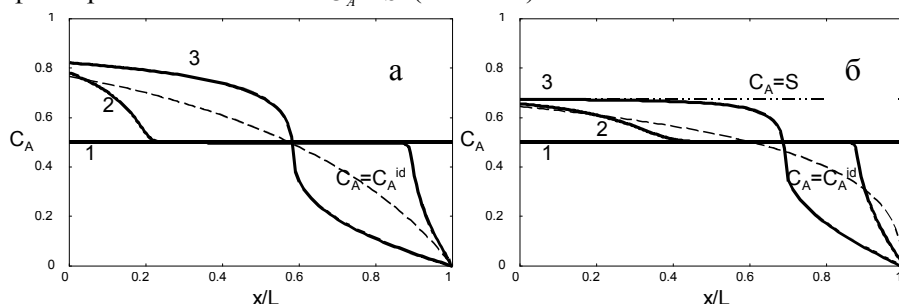


Рис.2.1. Эволюция распределений компонент сплава. $C_{Vb}=0.01$, $C_{Vb}/C_{V0} = 10^4$, $C_{A0}=0.5$, $\Psi=3.95$, $\phi=0$. Пунктиром обозначено распределение $C_A(x)$ в стационарном режиме для идеального раствора с аналогичными параметрами. Штрих-пунктиром отмечена прямая $C_A=S$ (см. пояснения ниже по тексту). а) $\omega_{A0}/\omega_{B0} = 10$, $\tau=1)0, 2)5, 3)100, S>1$ б) $\omega_{A0}/\omega_{B0} = 2$, $\tau=1)0, 2)10, 3)100$; $S=0.68$

Общие выводы о зависимости распада от параметров сплава могут быть сделаны в результате анализа стационарного режима, возникающего при длительном действии ПНВ. В стационарном режиме поток вакансий приводит к движению границ зерна с постоянной скоростью $V = -J_V$; при этом поток компонента i в каждой точке определен равенством $J_i = -J_V C_i$.

В стационарном случае из (1.3) следует

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\omega'_A - \omega'_B}{\omega'_A \omega'_B} \right) \frac{C_A(1-C_A)}{[1 - \Psi C_A(1-C_A)]} \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_V}{dx} = \frac{V}{\omega'_A \omega'_B} \left[\frac{\omega_A C_B + \omega_B C_A}{1 - \Psi C_A (1 - C_A)} \right] \quad (2.2)$$

$$\omega_i = \omega'_i \left[1 + \frac{d \ln \omega'_i}{d \ln C_i} \right], \quad \omega'_{A(B)} = \omega_{A(B)0} \exp[0,5\Psi(1 \pm \phi)C_{B(A)}] \quad (2.3)$$

Здесь ω_{A0}, ω_{B0} - подвижности компонент в чистых веществах (для определенности $\omega_{A0} > \omega_{B0}$), $\omega_{i0} = v_{i0} \exp[\Phi_{ii} / kT]$, $\phi = -\phi^A / \Psi$.

Для идеального раствора ($\Psi = 0$; $\phi = 0$) в случае близких подвижностей система (2.1)-(2.2) имеет аналитическое решение

$$C_A = \frac{C_{Ab}}{C_{Ab} + (1 - C_{Ab})[1 - (C_{Vb} - C_{V0})\tilde{x} / C_{Vb}]^{-d}} \quad (2.4)$$

$$C_V = C_{Vb} - (C_{Vb} - C_{V0})\tilde{x}, \quad \tilde{x} = x / L, \quad d = 2\Delta\omega / (\omega_A + \omega_B)$$

При $C_{Vb} \gg C_{V0}$ стационарное распределение не зависит от C_{Vb} и, следовательно, от интенсивности действия источника вакансий. Концентрация более подвижного компонента C_A медленно изменяется вблизи источника вакансий и быстро обращается в ноль в области стока; при этом $dC_A/dx \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow L$. Таким образом, распределение концентраций характеризуется образованием сегрегаций менее подвижного компонента C_B вблизи стока вакансий и относительно небольшим изменением концентрации в объеме; ширина приграничной области растет с увеличением d .

Как видно из (2.1), в случае неидеального твердого раствора, при приближении концентрации в некоторой области к границе спинодали $\nabla C_i \rightarrow \infty$, что соответствует образованию межфазной границы.

Напротив, для некоторого значения концентрации C_A , равного

$$S = \frac{1}{2} + \frac{\phi}{2} + \frac{1}{\Psi} \ln \frac{\omega_{A0}}{\omega_{B0}} \quad (2.5)$$

когда разность подвижностей $\omega'_A - \omega'_B$ обращается в ноль, имеем $\nabla C_i = 0$. В этом случае следует ожидать формирования внутри зерна областей промежуточного состава $C_A = S$.

Детальный анализа системы уравнений (2.1)-(2.2) был проведен численно с использованием процедуры Рунге-Кутты, при этом граничное условие для концентрации вакансий $C_V(0) = C_{Vb}$, а $C_A(0)$ и V

определялись из дополнительных условий $C_V(L) = C_{V0}$ и

$\int_0^L C_A(x) dx = C_{A0}L$. Результаты численного решения представлены на

Рис.2.2а-е. Стационарное распределение концентраций в случае $\Psi < 0, \phi = 0$ является монотонной функцией координат и качественно подобно случаю идеального раствора (Рис.2.2а). В случае $\Psi > 0, \phi = 0$ области обедненные и обогащенные одним из компонент разделены диффузной межфазной границей, которая становится более выраженной при приближении к спинодали (Рис.2.2б, кривые 1,3). Характер расслоения сплава существенно зависит также от величины ϕ , не проявляющейся при отсутствии ПНВ. На Рис.2.2в,г представлены профили распределения концентраций для сплава с $\Psi = 0, \phi \neq 0$. В случае $\phi < 0$ степень расслоения существенно возрастает по сравнению с идеальным раствором, вплоть до выделения высокоподвижного компонента в чистом виде в области источника вакансий (Рис.2.2в). В случае $\phi > 0$ степень расслоения сплава, напротив, существенно понижается (Рис.2.2г). Важное качественное отличие от идеального твердого раствора возникает, когда определяемая (2.8) величина S принадлежит допустимому диапазону значений $[0,1]$ (Рис.2.2д,е). При этом в области стока может выделяться компонент А для которого $\omega_{A0} > \omega_{B0}$; а для систем с $\Psi > 0$ характерно формирование области фиксированного состава $C_A = S$ (Рис.2.2е), размер которой тем больше, чем ближе средний состав сплава C_{A0} к величине S .

Степень расслоения сплава удобно характеризовать величиной

$$\lambda = \frac{1}{2C_{A0}C_{B0}L} \int_0^L |C_A(x) - C_{A0}| dx, \quad (2.6)$$

принимаящей нулевое значение в отсутствие расслоения и монотонно возрастающей с увеличением отклонения от равновесного однородного распределения концентраций, вплоть до значения 1, которое достигается при полном разделении компонент. Максимальная степень расслоения достигается при большом различии подвижностей (кривая 3 на Рис.2.3а); в этом случае $\lambda(\Psi)$ монотонно растет. При сближении подвижностей характер зависимости $\lambda(\Psi)$ меняется и величина λ обращается в нуль

при некотором $\Psi = \Psi^*$. На Рис.2.3б представлена зависимость $\lambda(\tau)$ при различных значениях параметров Ψ и ω_{A0}/ω_{B0} , показывающая, что степень расслоения монотонно растет вплоть до насыщения.

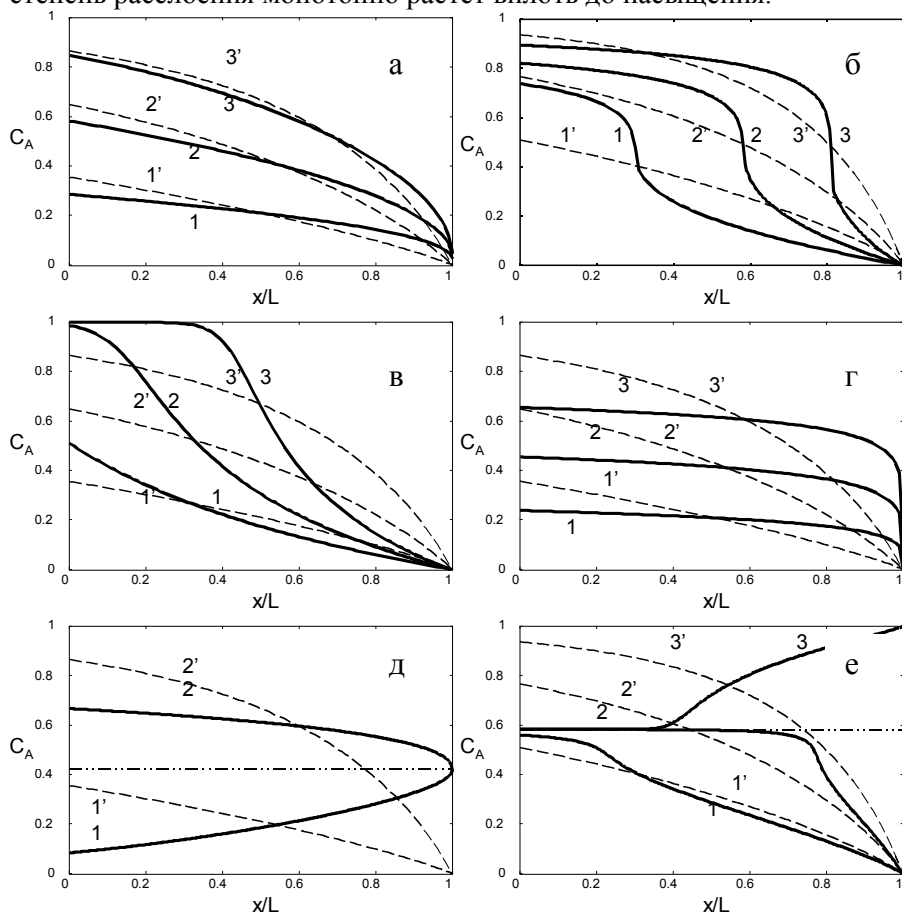


Рис.2.2. Стационарные распределения компонент при различном C_{A0} ; $C_{B0}/C_{V0} = 10^4$, $\omega_{A0}/\omega_{B0} = 10$. Пунктиром отмечены $C_A(x)$ для идеального раствора; шрих-пунктиром прямая $C_A=S$. а) $\Psi = -4$, $\phi = 0$, $C_{A0} = 1$)0.2, 2)0.4, 3)0.6. б) $\Psi = 3.95$, $\phi = 0$, $C_{A0} = 1$)0.3, 2)0.5, 3)0.7 в) $\Psi = 0$, $\phi_1 = -2$, $C_{A0} = 1$)0.2, 2)0.4, 3)0.6 г) $\Psi = 0$, $\phi_1 = 2$, $C_{A0} = 1$)0.2, 2)0.4, 3)0.6. д) $\Psi = -4$, $\phi = 1$, $C_{A0} = 1$)0.2, 2)0.6; $S=0.42$. е) $\Psi = 3.95$, $\phi = -1$, $C_{A0} = 1$)0.3, 2)0.5, 3)0.7; $S=0.58$

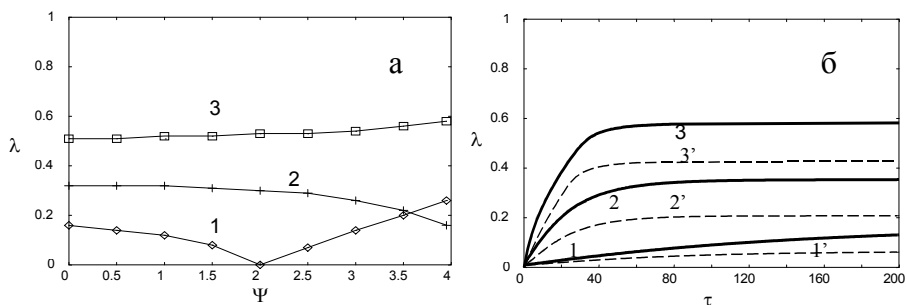


Рис.2.3. **а)** Зависимость предельной степени расслоения сплава от параметра Ψ . $C_{Vb}/C_{V0} = 10^4$; $\phi = 0$; $C_{A0}=0.7$; $\omega_{A0} / \omega_{B0} = 1)1.5$; 2)2.5; 3)20. **б)** Изменение степени расслоения сплава со временем при $C_{Vb}=0.01$, $C_{Vb}/C_{V0} = 10^4$, $\phi = 0$, $C_{A0}=0.5$, кривые 1,2,3 - $\omega_{A0} / \omega_{B0} = 10$, кривые 1',2',3' - $\omega_{A0} / \omega_{B0} = 2$; 1,1') $\Psi = -10$, 2,2') $\Psi = 0$, 3,3') $\Psi = 3.95$

2.2. Сплавы с ограниченной растворимостью.

В сплавах с ограниченной растворимостью ($\Psi > 4$) термодинамические стимулы приводят к развитию фазовой неустойчивости, если концентрации компонент находятся ниже купола спинодали (Рис.1.1, область 3). С этим связан ряд новых особенностей кинетики превращений при наличии потоков неравновесных вакансий.

Кинетика распада исследовалась путем численного решения системы (1.2)-(1.3). На Рис. 2.4 представлена начальная (волновая) стадия развития спинодального распада из однородного начального состояния с малыми флуктуациями состава на 2D-области. Источником вакансий служит граница $x=0$, сток расположен при $x=L$. Вблизи источника наблюдается ускоренный рост флуктуаций и сегрегация более подвижного компонента (Рис. 2.4а). С ростом времени возмущение от границы распространяется внутрь зерна, приводя к образованию концентрационных волн (Рис. 2.4б,в). Таким образом, спровоцированный границей спинодальный распад может быть обусловлен действием потоков вакансий, в то время как ранее это явление связывалось исключительно с отклонением химического потенциала компонент сплава в области границ зерен от объемного значения. В результате распада возникает микроструктура, состоящая из выделений, расположенных преимущественно параллельно границе, которая при больших временах выдержки поглощается выделением растущим от источника вакансий, так что процесс завершается полным разделением сплава на фазы. При этом фаза выделяющаяся на стоке обогащена компонентом В, а фаза на источнике - обогащена либо обеднена компонентом А в зависимости от

того выше или ниже значение S по отношению к равновесной концентрации C_A^e .

Потоки вакансий могут стимулировать выделение фаз, даже если средний состав сплава C^{A0} лежит в области растворимости, так что в равновесии система является гомогенной (Рис. 2.5). Процесс начинается с образования сегрегаций по механизму обратного эффекта Киркендала. В результате, концентрация в области источника или стока может достигнуть порога термодинамической неустойчивости; после этого происходит разделение фаз. Попадание значений (S, T) в области метастабильности (см. Рис.1.1, области 2,4) и неустойчивости (Рис.1.1, область 3) фазовой диаграммы приводит к обращению направления распада. В частности, действие потока вакансий на сплав в двухфазном состоянии может изменить состав выделившихся фаз, а при средней концентрации $C^{A0} \approx S$ – привести к полному растворению одной из них с образованием пересыщенного твердого раствора (Рис.2.6).

При значениях (S, T) в области неустойчивости (см. Рис.1.1, область 3) после волновой стадии спинодального распада в системе устанавливается режим бегущих концентрационных волн. С увеличением времени выдержки амплитуда этих волн растет, и вместо синусоидальных осцилляций появляются неоднородности, имеющие форму кинков (Рис. 2.7). Необычной особенностью этого режима является стационарный характер распространяющихся нелинейных волн, что позволяет говорить о формировании пространственно – временных диссипативных структур в распределении концентраций в результате кооперативного действия термодинамических стимулов распада и потоков неравновесных вакансий. Структура не зависит от начального состояния сплава; воздействие потока вакансий на двухфазную систему приводит к аналогичному результату. Из Рис.2.8 видно, что в режиме бегущих концентрационных волн имеют место заметные осцилляции степени разделения компонент сплава $\lambda(\tau)$ со временем. Их наибольшая амплитуда достигается при умеренном переохлаждении в двухфазную область, когда вклады термодинамических и кинетических стимулов распада сопоставимы.

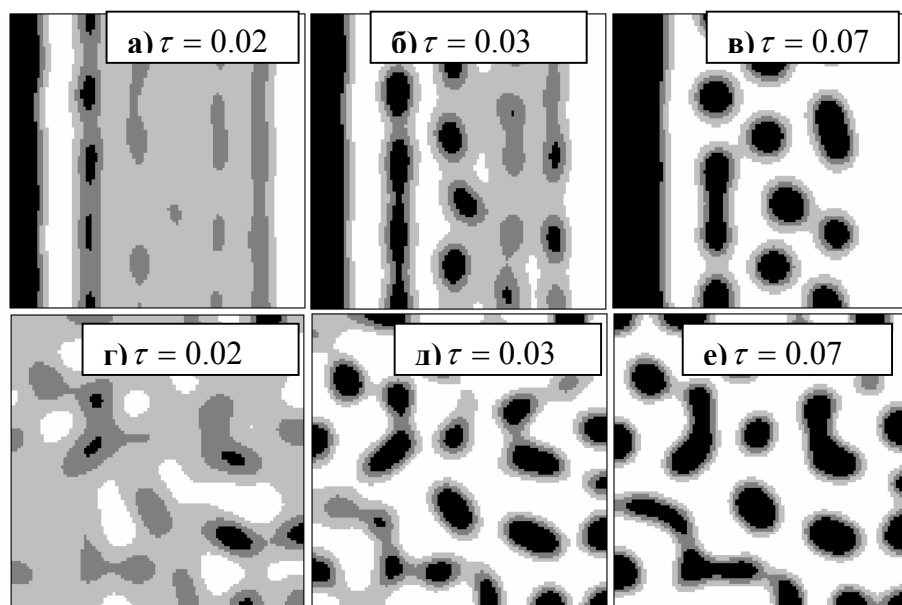


Рис.2.4. Спинодальный распад при воздействии (а-в) и в отсутствие ПНВ. В начальном распределении введено 200 малых случайных гауссовых флуктуаций. $C^{A0} = 0.40$, $\Psi = 5.3$, $\phi^A = 0$, $\omega_{A0} / \omega_{B0} = 10$, $L = 70R$.

Развитые представления позволяют интерпретировать ряд экспериментальных фактов при ИПД сплавов, таких как распад в системах смешиваемых компонент и выпадение неравновесных фаз (Ni-Cu), распад двухфазных систем с переходом к волновому режиму (Fe-Cr), что свидетельствует о важной роли кинетических факторов (таких как разность диффузионных подвижностей атомов) в развитии превращений. В то же время, ряд экспериментальных фактов не вполне согласуется с предсказанными особенностями распада. Например, распад часто развивается при отжиге после пластической деформации, в том числе в системах смешиваемых компонент ($\Psi < 0$), таких как Ni-Pd. Это по-видимому означает, что ИПД приводит к появлению дополнительных стимулов термодинамической природы, изменяющих направление превращения. Можно полагать, что эти стимулы должны быть связаны с локальным изменением параметров химической связи в области границ зерен.

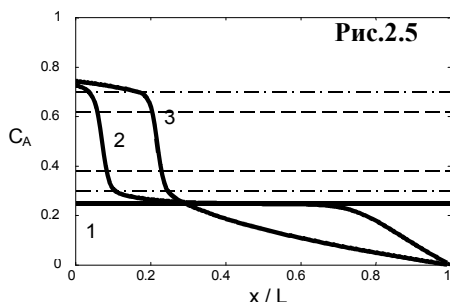


Рис.2.5. Кинетика распада при воздействии потока вакансий на систему, гомогенную в равновесии. $\Psi = 4.24$, $\phi^A = 0$, $\omega_0^A / \omega_0^B = 10$, $C^{A0} = 0.25$, $L = 220R$, $\tau = 0, 0.055, 0.55$ (кривые 1-3, соответственно). Пунктиром показаны спиноды; штрих-пунктиром – равновесные пределы растворимости.

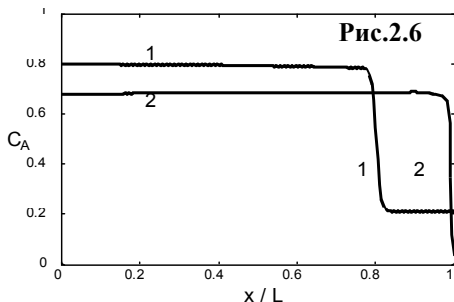


Рис.2.6. Формирование пересыщенного твердого раствора под действием потока вакансий. $\Psi = 4.62$, $\phi^A = 0.06$, $C^{A0} = 0.68$, $\omega_0^A / \omega_0^B = 2$, $L = 220R$; $S = 0.68$; 1- начальное равновесное распределение концентраций (двухфазная система); 2- стационарный режим устанавливающийся за время $\tau = 0.9$ действия потока вакансий.

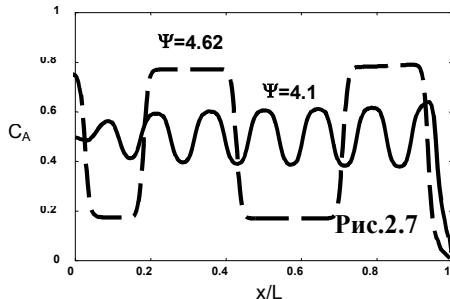


Рис.2.7. Установившиеся концентрационные волны при $\Psi = 4.1$ и $\Psi = 4.62$; $\phi^A = -0.33$, $\omega_0^A / \omega_0^B = 2$, $C^{A0} = 0.5$, $L = 450R$.

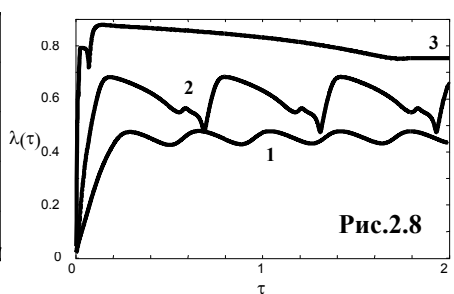


Рис.2.8. Осцилляции степени разделения компонент сплава. $C^{A0} = 0.7$, $\omega_0^A / \omega_0^B = 2$, $\phi^A = -0.33$, $L = 100R$; начальное состояние однородное; $\Psi = 1) 4.3, 2) 5.0, 3) 7.0$.

3. Особенности распада, стимулированного границами зерен.

Сегрегации атомов определенного сорта обычно наблюдаются в приграничном слое толщиной ~ 1 нм и менее. Их вклад в общую картину ФП возрастает для нанозеренных материалов. Недавно внимание было обращено на другой аспект этой проблемы, – на роль внутренних поверхностей раздела в кинетике формирования структур. Было

обнаружено, что в области неустойчивости фазовой диаграммы (см. Рис.1.1, область 3) границы стимулируют появление концентрационных волн, распространяющихся внутрь образца; это явление получило название направляемого поверхностью распада (surface directed spinodal decomposition, SDSD). В условиях SDSD границы зерен определяют морфологию распада; выделения новой фазы образуются в виде чередующихся доменов, с геометрией, повторяющей форму зерна. В сплаве, подвергнутом ИПД, роль границ в развитии ФП возрастает - как за счет измельчения субструктуры образца до наномасштаба, так и вследствие искажений кристаллической решетки, создаваемых неравновесными границами зерен. Поэтому в условиях ИПД следует ожидать далекодействующего характера возмущений, создаваемых ГЗ.

Проводится анализ уравнения (1.2) с выражением для потока атомов (1.8). Потоки неравновесных вакансий не учитываются, то есть предполагается $\mathbf{J}^V = 0$; $\mathbf{J}^A = -\mathbf{J}^B$. Концентрация вакансий C_V принимается постоянной; выбор величины C_V определяет временной масштаб, но не влияет качественно на кинетику распада. Предполагается, что возмущение, вносимое границами зерен в термодинамические параметры сплава убывает с расстоянием x до границы по закону:

$$\Psi = \Psi_0 - \delta_\Psi / (1 + x^2 / \xi^2), \quad \phi^\alpha = \phi_0^\alpha - \delta_\phi / (1 + x^2 / \xi^2)$$

ξ - характерный размер приграничной области, в которой термодинамические факторы существенно отличаются от объемных значений, δ_Ψ, δ_ϕ - параметры, задающие масштаб возмущения.

Исследование кинетики распада в присутствии ГЗ проводилось путем численного интегрирования уравнения (1.2) для зерна размером $L \times L$ при наложении периодических граничных условий. В качестве начального состояния принималось однородное распределение, в которое введено 100 малых гауссовых флуктуаций состава.

3.1. Влияние границ зерен на кинетику формирования структур при спинодальном распаде.

В области 3 фазовой диаграммы (см. Рис.1.1) однородное состояние неустойчиво, поэтому распад может быть спровоцирован даже незначительным изменением химпотенциала вблизи ГЗ. На Рис.3.1 показаны характерные картины распределения концентраций в ходе SDSD при сегрегации на ГЗ компонента В (б, в, д, е). Для сравнения приведены также картины распределения концентраций в условиях “нормального” SD, в отсутствие возмущений химпотенциала (а, г). Основным фактором,

ответственным за появление сегрегаций является градиент разности одноименных потенциалов $\nabla\phi^a$. Сегрегации определяют дальнейшую кинетику превращения, в результате чего в объеме формируется “ленточная” (в концентрированных) или “капельная” (в разбавленных растворах) структура. Переход к “капельному” механизму происходит постепенно, по мере развития распада. Причина этого в том, что для поддержания “ленточного” механизма требуется диффузия атомов на все большие расстояния; в результате волновой фронт теряет устойчивость и распадается на капли. Протяженность области, охваченной SDS, зависит от соотношения между скоростями распространения концентрационных волн от ГЗ и протекания распада внутри зерна. Поэтому при малом размере зерен границы полностью определяют морфологию выделений (Рис.3.1б,д), в то время как для зерен крупных размеров упорядоченная структура SDS в приграничной области соседствует с “нормальным” SD в объеме (Рис.3.1в,е).

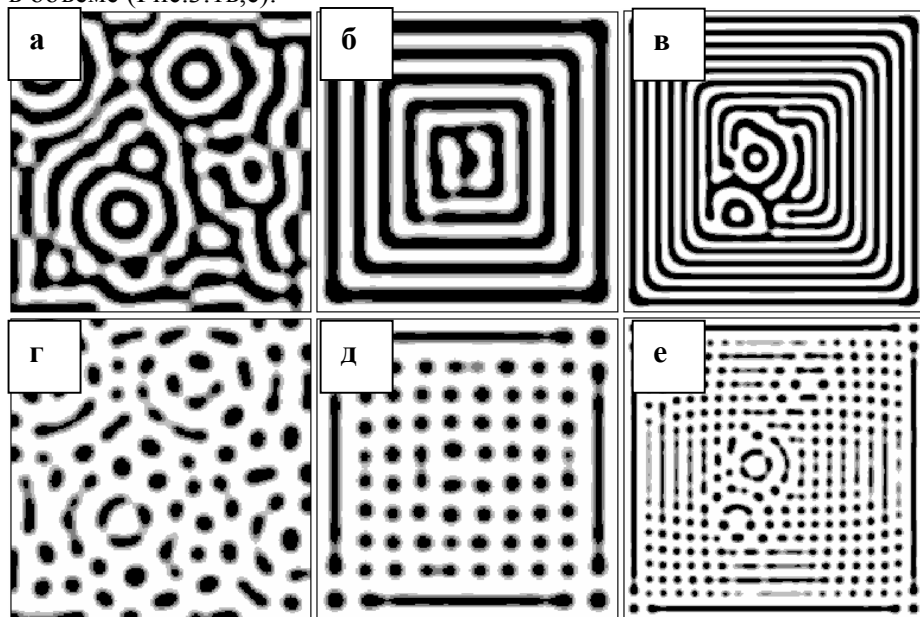


Рис. 3.1. Картины волновой стадии распада, стимулированного ГЗ (б,в,д,е) при $\delta_\phi = 0.25\phi_0$ и в отсутствие возмущений на ГЗ (а,г). Фрагменты (а-в) и (г-е) иллюстрируют “ленточный” и “капельный” механизмы распада при $C^{A0} = 0.5$ и $C^{A0} = 0.3$ соответственно. $\Psi_0 = 8$, $\xi = R$, $L = 100R$ (а,б,г,д), $L = 200R$ (в,е).

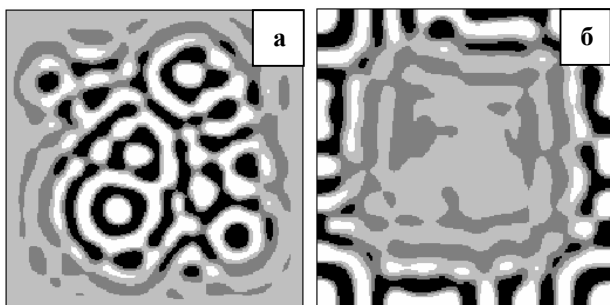


Рис.3.2. Промежуточные стадии стимулированного ГЗ распада при изменении энергии смешения $\delta_\Psi / \Psi_0 = 0.5$ (а) и -0.5 (б) при $\Psi_0 = 8$, $\tau = 1.7$ (а); и $\Psi_0 = 5$, $\tau = 3$ (б); $\phi = 0$, $\xi = 5R$, $C^{A0} = 0.5$; $L = 100R$, $\nu_0^A / \nu_0^B = 1$, $\xi = 5R$.

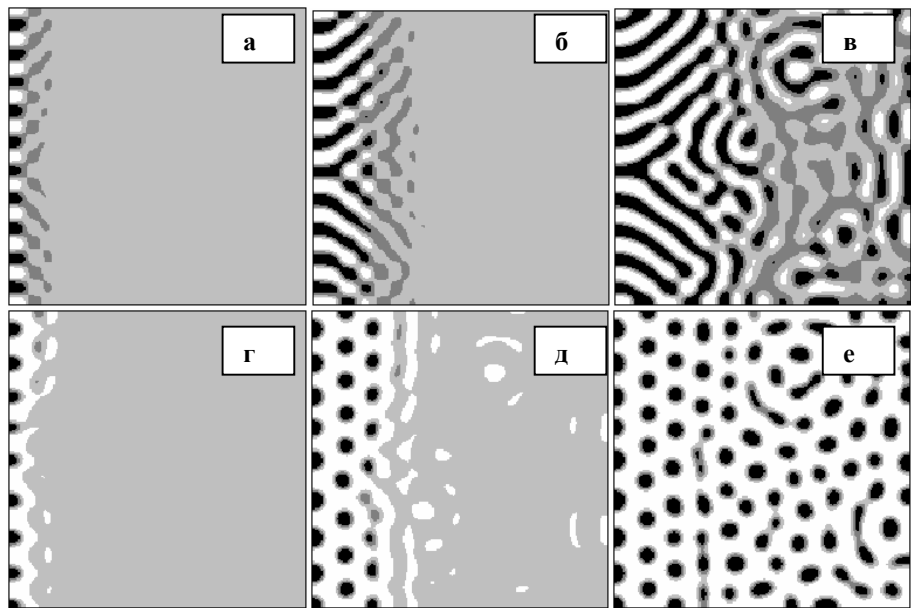


Рис.3.3. Развитие стимулированного ГЗ распада при увеличении диффузионной подвижности компонент в приграничной полосе шириной $\xi = 2R$ при $\Psi = 8$, $\delta\Phi_{AA}/kT = 2$, $\phi = 0$, $\delta_\Psi = 0$, $\delta_\phi = 0$ и $C^{A0} = 0.5$ (а-в); $C^{A0} = 0.3$ (г-е). $\tau = 0.5$ (а), 1(б), 2.5(в), 0.5(г), 1.5(д), 3.7(е).; $L = 100R$, $\nu_0^A / \nu_0^B = 1$.

Изменение энергии смешения Ψ в области ГЗ также приводит к образованию сегрегаций, если среднее значение концентрации C^{A0} не слишком близко к значению 0.5 (при котором, согласно (1.9), слагаемое

содержащее $\nabla\Psi$ обращается в нуль). Кроме того, отклонение Ψ от Ψ_0 вызывает локальное изменение условий устойчивости. Как видно из Рис.3.2а,б, флуктуации, введенные в начальном распределении концентраций, развиваются быстрее в центральной части образца (Рис. 3.2а) или вблизи ГЗ (Рис. 3.2б) в зависимости от знака добавки в энергию смещения δ_Ψ вблизи ГЗ. В результате, образуется неоднородное состояние, в котором структура приграничной области отличается от внутренней части зерна. Ширина приграничной области зависит от величины ξ , характеризующей протяженность возмущений.

На Рис. 3.3а-е представлена кинетика распада в случае, когда ГЗ не влияет на химпотенциал компонент ($\nabla\Psi = 0$, $\nabla\phi^\alpha = 0$), но за счет изменения параметров химической связи $\Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$, частоты ω^α вблизи ГЗ (расположенной при $x=0$) существенно выше, чем в объеме. В результате волновая стадия SD достигается сначала в узкой приграничной области. Сформированная периодическая структура определяет характер дальнейшего превращения. В случае $C^{A0} = 0.5$ в области примыкающей к границе формируются ламели, которые по мере своего развития, разворачиваются под углом к границе (Рис.3.3а-в). В разбавленном растворе образуются ряды капель (Рис. 3.3г-е), причем в отличие от Рис.3.1д,е капли расположены по принципу “плотной упаковки”. Важно отметить, что формирующаяся приграничная область (см. напр. Рис.3.3б,д) гораздо шире того слоя, в котором диффузионная подвижность компонент отличается от объемной.

Ранее, при рассмотрении SDSД было показано, что при среднем составе $C^{A0} = 0.5$ ГЗ может спровоцировать возникновение при распаде полос параллельных к ней (в случае изменения химпотенциала на ГЗ) либо перпендикулярных (в случае повышения подвижностей атомов вблизи ГЗ) [Н.Ramanarayan, Т.Abinandan //Acta Mat., 2003, v.51, p.4761; Acta Mat., 2004, v.52, p.921]. При этом предполагалось, что положение границы изменяется при распространении вглубь зерна спровоцированных ей волн. Проведенный выше анализ выявил более богатую картину распада, даже в отсутствие смещения ГЗ, включающую формирование упорядоченных капельных структур при SDSД в разбавленных растворах (Рис.3.1б,д, 3.3г-е) и локальное изменение условий устойчивости в приграничной области (Рис.3.2). При этом, по сравнению с предыдущими работами, изменение химпотенциала и диффузионной подвижности в области ГЗ учтены в рамках более последовательного микроскопического подхода.

3.2. Повышение дисперсности и растворение выделений в двухфазной системе.

Выше рассмотрена кинетика распада нанокристаллического сплава из однородного состояния, после интенсивной пластической деформации, когда появление новых границ зерен провоцирует спинодальный распад. Рассмотрим другой случай, когда измельчение зеренной структуры происходит в сплаве, уже испытывавшем распад с образованием двухфазного состояния. В этом случае новые границы зерен могут возникнуть внутри выделений фаз, что создает дополнительные стимулы перераспределения атомов.

На Рис.3.4а-в показана эволюция выделения после введения ГЗ, стимулирующих сегрегации компонента А. (Предполагается, что положение новых ГЗ совпадает с границами квадратной области, в то время как выделение фазы на основе компонента А в начальном состоянии расположено в ее центре.) Видно, что на промежуточных стадиях формируется весьма дисперсная структура (Рис.3.4б); с увеличением времени выдержки происходит полное перемещение фазы из объема в приграничную область, и дисперсность выделений вновь понижается (Рис.3.4в). Если энергия смешения на ГЗ существенно ниже чем в объеме, а $\nabla\phi^\alpha = 0$, то начальное распределение компонент (Рис.3.4г) со временем эволюционирует к неоднородной структуре (Рис.3.4д,е), в которой приграничная область обогащена фазой промежуточного состава $C^A \approx 0.5$. Причина этого в том, что соответствующий вклад в поток (1.9) пропорционален $(1 - 2C^\alpha)\nabla\Psi$ и меняет знак при $C^\alpha = 0.5$. Весьма необычно, что в некотором интервале значений параметров, вносимое ГЗ возмущение энергии смешения δ_ψ приводит к появлению периодически повторяющихся неоднородностей состава (Рис.3.4з,и), подобных концентрационным волнам, сопровождающим SDSD. Сегрегация атомов меньшинства приводит к достижению условий начала SD. Выпадающие вблизи границы элементы фаз обладают относительной устойчивостью, так что дальнейшая эволюция осуществляется их перемещением от границы внутрь зерна, а вблизи ГЗ вновь образуются сегрегации атомов другого сорта. В результате происходит эффективное повышение дисперсности сплава, причем не только вблизи границ, но и в объеме.

Таким образом, наблюдаемое экспериментально формирование пересыщенных твердых растворов при достижении нанокристаллического состояния может быть связано с локальным изменением термодинамических параметров, характеризующих состояние сплава в

области границ зерен. Дисперсность выделений при ИПД сплавов повышается не только за счет пластического течения вещества, но и в результате развития процессов диффузии вблизи границ.

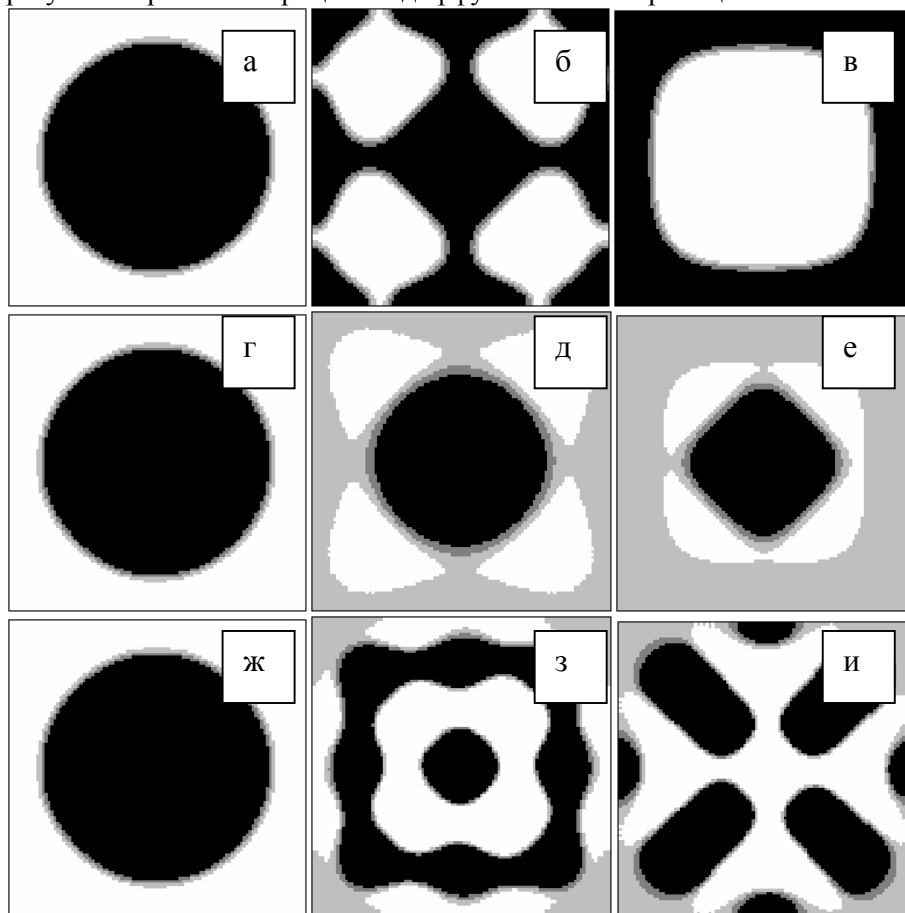


Рис.3.4. Частичное растворение фаз (а-в) и повышение дисперсности (г-е,ж-и) при введении ГЗ в двухфазной системе ; $\tau = 10^3$ (б,д,з), $\tau = 2 \cdot 10^3$ (в,е,и), $\xi = 10R$. (а-в) $\Psi_0 = 5$, $\phi_0 = 3$, $\delta_\phi = 0.25\phi_0$; (г-е) $\Psi_0 = 5$, $\phi = 0$, $\delta_\Psi = 0.5\Psi_0$; (ж-и) $\Psi_0 = 8$, $\phi = 0$, $\delta_\Psi = 0.4\Psi_0$

3.3. Размерные эффекты при распаде сплава.

При исследовании стимулированного ГЗ распада было обнаружено, что при уменьшении размера зерна до некоторого критического твердый раствор может терять устойчивость, даже если его параметры лежат в

докритической области. Напротив, выделения равновесных фаз могут полностью растворяться при измельчении зеренной структуры. Эти эффекты связаны с изменением состава сплава в объеме за счет его изменения в приграничной области. Размерный эффект при распаде однородного сплава имеет место для областей 1,2 фазовой диаграммы (см. Рис.1.1) при условии, что ГЗ предпочтительна для сегрегации атомов большинства. Тогда, начиная с критического размера L_{dec}^* , концентрация атомов меньшинства в центральной части зерна повышается настолько, что достигает порога устойчивости C_β^{As} , после чего происходит распад. Размерный эффект при растворении выделений имеет место в двухфазной системе при условии обогащения приграничной области фазой промежуточного состава $C^A \approx 0.5$ за счет градиента энергии смешения $\nabla\Psi$ в приграничной области. Тогда начиная с критического размера зерна L_{all}^* удельный вклад зернограничной фазы столь велик, что выделения с концентрациями $C_\beta^{Ae}, C_\alpha^{Ae}$ полностью растворяются. Описанные размерные эффекты продемонстрированы на Рис.3.5.

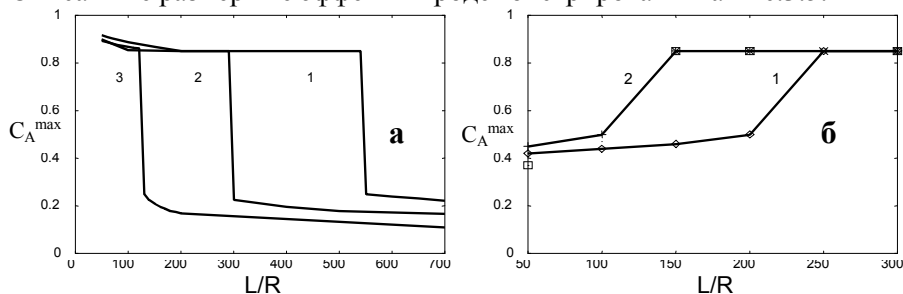


Рис.3.5 Размерный эффект (а) в распаде сплава, $\phi_0 = -5$, $\delta_\phi / \phi_0 = 0.5$; $\Psi = 5$, $\xi = 10R$, $C_{A0} = 0.18$ (1), 0.14 (2), 0.1 (3); (б) при растворении выделений, $\Psi = 5$, $\delta_\Psi / \Psi_0 = 0.5$; $\phi = 0$, $\xi = 10R$, $L_\alpha/L = 0.6$ (1), 0.7 (2).

Оценку размера L_{dec}^* легко провести, предполагая, что в приграничном слое шириной ξ за счет действия градиентов термодинамических факторов реализуется отклонение концентрации от начального уровня C^{A0} до некоторого C^{Ab} . Тогда значение концентрации в объеме C^{Av} определяется как функция размера зерна. Критическому размеру зерна, при котором происходит распад, соответствует граница

спинодали $C^{Av} = C_{\beta}^{As}$. Поэтому для сферического образца имеем в линейном приближении по ξ

$$L_{dec}^* = 6\xi(C_{\beta}^{As} - C^{Ab})/(C_{\beta}^{As} - C^{A0})$$

Аналогичным образом, можно провести оценку критического размера зерна, при котором происходит растворение выделения

$$L_{all}^* = 6\xi(C_{\beta}^{Ae} - C^{Ab})/(C_{\beta}^{Ae} - C^{A0})$$

Из приведенных формул следует, что необходимым условием появления размерных эффектов является дальнодействующий характер возмущения вблизи границ зерен; при $\xi \rightarrow 0$ критические размеры зерен L_{dec}^*, L_{all}^* обращаются в нуль. С другой стороны, L_{dec}^* неограниченно возрастает при выборе среднего состава C^{A0} близким к порогу термодинамической неустойчивости C_{β}^{As} ; аналогично $L_{all}^* \rightarrow \infty$ при $C_{\beta}^{Ae} \rightarrow C^{A0}$. Численные расчеты показывают, что в большинстве случаев $L_{dec}^*, L_{all}^* \sim 10\text{нм}$ при условии $\xi \sim 0.5\text{нм}$.

Заключение

1. Модель неравновесного дырочного газа, обобщенная на системы с искаженной решеткой, позволила исследовать кинетику превращений при локальном изменении термодинамических параметров, подвижностей атомов вблизи границ, при генерации потоков вакансий на стыках зерен.

2. Показано, что тип превращения (выпадение неравновесной фазы, формирование пересыщенного раствора или бегущих концентрационных волн) при действии потока вакансий определен положением точки (S, T) на фазовой диаграмме; S – значение концентрации, при которой разность диффузионных подвижностей атомов сортов А и В изменяет знак.

3. Установлено, что если границы зерен предпочтительны для сегрегации атомов большинства, степень распада резко возрастает при уменьшении зерна до критического размера.

4. Морфология выделений (ламеллярная или капельная) при спинодальном распаде, стимулированном границами зерен, определяется составом сплава. Ориентация ламелей по отношению к границе зависит от соотношения между изменением диффузионной подвижности и термодинамических параметров вблизи границ зерен. Дисперсность выделений может существенно повышаться после измельчения зеренной субструктуры.

Результаты работы полезны для понимания особенностей фазовых превращений в сплавах подвергнутых интенсивной пластической деформации. В частности, сплав охлажденный в область неустойчивости фазовой диаграммы и подвергнутый ИПД, претерпевает спинодальный распад, спровоцированный границами зерен, поэтому актуален анализ кинетики процесса и морфологии выделений. Толщина прослойки зернограницной фазы с особыми свойствами, по оценкам, не более 1нм, поэтому размерный эффект в распаде сплава возможен при достижении размера зерен ~ 10 нм. Вопрос участия потоков неравновесных вакансий в развитии фазовых превращений при ИПД остается дискуссионным. Модель исходит из допущения, что механическая активация обеспечивает действие источников и стоков вакансий на временах достаточных для развития превращения. Напротив, если механическая активация приводит к быстрой эволюции субструктуры, изменяя расположение источников и стоков вакансий, неравновесное фазовое превращение не развивается. Положительному решению проблемы могло бы способствовать экспериментальное обнаружение предсказываемых в настоящей работе эффектов, допускающих однозначную интерпретацию, таких как формирование областей фиксированного состава $C_A=S$.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. И.К.Разумов, В.Л.Гапонцев, Ю.Н.Горностырев, А.Г. Кесарев, В.В.Кондратьев, А.Е. Ермаков. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. II Расслоение неидеальных твердых растворов. //ФММ 2003, т.96, №4, с.5-15

2. В.Л.Гапонцев, И.К.Разумов, Ю.Н.Горностырев, А.Е.Ермаков, В.В.Кондратьев. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. III. Сплавы с ограниченной растворимостью. //ФММ 2005, т.99, №4, с.26-37

3. Yu.N.Gornostyrev, I.K.Razumov, A.Ye.Yermakov. Finite Size Effect in Spinodal Decomposition of Nanograined Materials // Journal of Materials Science **39** (2004) 5003-5009

4. И.К.Разумов, Ю.Н.Горностырев. Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов. //В сб. науч. тр.: Фазовые и структурные превращения в сталях.- Магнитогорск, 2004.

5. В.Л.Гапонцев, И.К.Разумов, В.В.Кондратьев. Физико-химические превращения, индуцированные потоками вакансий при интенсивной пластической деформации наноструктурных сплавов.//Рукопись депонирована в ВИНТИ 23.07.2002, №1380-В2002

6. И.К. Разумов, В.Л.Гапонцев, Ю.Н. Горностырев, А. Е. Ермаков, В.В. Кондратьев. Численное моделирование процессов расслоения в нанокристаллических сплавах, содержащих неравновесные вакансии. //

Материалы V Всероссийской конф. "Физикохимия ультрадисперсных систем". 9-13 октября 2000 г., Екатеринбург, Россия, с.264

7.И.К.Разумов, А.Г.Кесарев, В.Л.Гапонцев, Ю.Н.Горностырев, В.В.Кондратьев, А.Е.Ермаков. Описание процессов диффузии и фазообразования в нанокристаллических сплавах при генерации неравновесных вакансий, обусловленной интенсивной пластической деформацией. //Материалы IX Международного семинара "Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов", Екатеринбург, Россия, 18-22 марта 2002 г.

8.A.Ye.Yermakov, Yu.N.Gornostyrev, I.K.Razumov, M.A.Uimin, A.A.Mysik. Size Effect in the Decomposition of Driven Nanocrystalline Alloys – INCOME 2003 (Fourth International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying), Braunschweig, Germany, September 7-11,2003 , p.15

9.A.Ye.Yermakov, V.L.Gapontzev, V.V.Kondratyev, Yu.N.Gornostyrev, A.G.Kesarev, I.K.Razumov. The phase transformation of nanocrystalline alloys. – Abstracts of 3 rd Int. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying , Prague, Sept. 4-8, 2000,p.23

10.В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев, Ю.Н.Горностырев, А.Е.Ермаков, А.Г.Кесарев, И.К.Разумов. Фазовые превращения в нанокристаллических сплавах. //Материалы V Всероссийской конф. "Физикохимия ультрадисперсных систем". 9-13 октября 2000 г., Екатеринбург, Россия, с.213