ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ. III. СПЛАВЫ С ОГРАНИ-ЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ.

В.Л. Гапонцев¹, И.К. Разумов², Ю.Н. Горностырев², А.Е. Ермаков², В.В. Кондратьев^{2*}

¹Уральский государственный профессионально-педагогический университет, 620012, Екатеринбург.

²Институт физики металлов УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.С.Ковалевской, 18

В рамках модели регулярных твердых растворов, учитывающей различие диффузионных подвижностей компонент, исследовано влияние потоков неравновесных вакансий на кинетику распада сплава. Показано, что совместное действие термодинамических стимулов распада и обратного эффекта Киркендала приводит к образованию выделений фаз вблизи источников или стоков вакансий, даже если параметры сплава лежат в области взаимной растворимости компонент. Установлено, что в определенных условиях воздействие вакансионных потоков способно привести к образованию особых пространственно – временных структур (бегущие концентрационные волны). Обсуждаются особенности распада в сплавах при интенсивной пластической деформации, когда границы зерен являются источниками неравновесных вакансий.

1. Введение

Необычные фазовые и структурные превращения, протекающие в материалах при интенсивной пластической деформации (ИПД) (сдвиг под давлением, равноканальное угловое прессование, механическое сплавление), привлекают большой интерес в связи с перспективами технологического использования этих явлений [1-3]. Однако, несмотря на значительные усилия исследователей, механизмы, ответственные за развитие фазовой нестабильности сплавов при ИПД, остаются предметом дискуссий. Так, в частности, процессы аморфизации [4], растворения интерметаллидов [5] или образования твердых растворов из несмешиваемых компонент [2,6-9] могут, по-видимому, быть поняты в терминах прямого механического перемешивания атомов в полосах деформации [10]. В то же время, наблюдение обратных процессов, таких как распад

SOLID CONVERTER PDF

^{*} E-mail: <u>kondratyev@imp.uran.ru</u>

твердых растворов из хорошо смешиваемых компонент [1,3,11] заставляет предположить, что существенную роль играет диффузионный массопреренос, ускоренный генерируемыми в процессе ИПД неравновесными вакансиями. Кроме того, образование новых неравновесных фаз [1] указывает, что существенную роль играют также термодинамические стимулы превращения, которые могут изменяються в процессе ИПД.

В [12] было обращено внимание, что потоки неравновесных вакансий, генерируемые в процессе ИПД, могут стимулировать развитие фазовой неустойчивости, приводя к разделению компонент сплава с разными диффузионными подвижностями по механизму обратного эффекта Киркендала. Аналогичный подход использовался ранее для описания радиационно-стимулированных сегрегаций [13,14]. В работах [12,13] основное внимание было сосредоточено на рассмотрении твердых растворов в области гомогенности и поэтому принималось, что термодинамическими стимулами в изменении состояния сплава можно пренебречь. Предложенный в [12] и развитый в [15] подход, предсказывает расслоение сплава с образованием протяженных сегрегаций вблизи источников (или стоков) вакансий. Однако он ориентирован в первую очередь на случай высоких температур и недостаточен для описания распада твердых растворов при холодной ИПД, когда термодинамическими стимулами распада пренебречь нельзя. Проведенный в [16-18] анализ показал, что учет неидеальности твердого раствора приводит к качественному изменению характера расслоения даже в области взаимной растворимости компонент. При этом существенную роль играет зависимость диффузионных подвижностей компонент сплава от концентрации.

В данной работе, являющейся продолжением [15-18], сформулированный ранее подход применен к сплавам с ограниченной растворимостью. Для описания кинетики распада в присутствии неравновесных вакансий мы используем нелинейное уравнение Кана – Хилларда [19], обобщенное на случай присутствия в системе источников вакансий [18]. Результаты численного исследования кинетики распада показывают, что совместное действие термодинамических стимулов и обратного эффекта Киркендалла приводит к увеличению скорости и глубины распада. В частности, при наличии потоков вакансий образование выделений оказывается возможным, даже если параметры сплавов лежат за пределами двухфазной области. Зависимость диффузионных подвижностей компонент от концентрации при определенных условиях может привести к распаду сплава, сопровождающемуся переходом к необычным режимам (бегущие концентрационные волны).

2. Формулировка модели

Для исследования кинетики распада AB сплава в присутствии неравновесных вакансий мы используем трехкомпонентную ABv модель реше-

SOLID CONVERTER PDF

To remove this message, purchase the

точного газа, которая неоднократно обсуждалась как в рамках подходов, построенных эвристически [20-22], так и на основе более последовательного анализа [23-25]. В этой модели вакансии рассматриваются как один из компонентов сплава. Мы принимаем, что в отсутствие вакансий атомы сортов А и В образуют регулярный твердый раствор, фазовая диаграмма которого имеет простой вид (Рис. 1). Термодинамика такого сплава полностью определяется концентрацией компонент и безразмерной энергией смешения

$$\Psi = \frac{Z}{kT} \left(2\Phi_{AB} - \Phi_{AA} - \Phi_{BB} \right), \tag{1}$$

где Z – координационное число, Φ_{ij} - энергия взаимодействия ближайших соседей сорта *i* и *j*. Ниже кривой спинодали

$$1 - \Psi C_{A} (1 - C_{A}) = 0 \tag{2}$$

однородный твердый раствор теряет устойчивость, (т.к. в этой области $\partial^2 f / \partial C^2 < 0, f$ – свободная энергия сплава).

Наличие вакансий обеспечивает естественный механизм диффузии, типичный для металлических сплавов. В случае локально-равновесного распределения вакансий, действие такого механизма подобно прямому обмену атомами и сводится к последнему путем соответствующего переопределения подвижностей компонент [26]. В настоящей работе мы учитываем потоки неравновесных вакансий, генерируемых в процессе ИПД. Их наличие приводит к дополнительным кинетическим стимулам распада, которые связаны с различием в подвижностях компонент сплава (обратный эффект Киркендала [16]). При этом важную роль в кинетике играет зависимость частот переходов ω^α от локальной концентрации компонент С^а [16-18]. Последовательное определение вида зависимости $\omega^{\alpha}(C^{\alpha})$ лежит за пределами феноменологических моделей и требует привлечения адекватного микроскопического подхода. Один из таких подходов, получивший в настоящее время широкое распространение (см. [24,25]), основан на использовании основного кинетического уравнения (master equation) для многочастичной функции распределения $P(\Gamma, t)$, где $\Gamma = \{n_i^{\alpha}\}, n_i^{\alpha}$ – числа заполнения узла *i*, равные 1 если узел *i* занят атомом сорта α (α = A, B или v) и нулю в противоположном случае. При этом характеристики межатомных взаимодействий входят в уравнение через вероятности переходов $W(\Gamma \rightarrow \Gamma')$ между состояниями системы и определяются скоростями элементарных перескоков атомов в ближайшую вапозицию. Кинетическое для кантную уравнение концентраций $C_i^{\alpha} = \langle n_i^{\alpha} \rangle$ выводится из основного кинетического уравнения путем использования той или иной процедуры огрубления описания.

Мы используем простую форму кинетического уравнения, представляющего собой обобщение уравнения Кана – Хиларда, с учетом потоков неравновесных вакансий и зависимости подвижности компонент от концентрации. Не обсуждая деталей вывода (см. [17,18,23,25]), сформулируем основные допущения, использованные при его получении.



Рис.1. Равновесная фазовая диаграмма регулярного твердого раствора. Пунктирная линия соответствует спинодали, сплошная – кривой растворимости. На линии $C_A=S(\Psi)$ разность подвижностей компонент обращается в ноль.

В стандартном приближении среднего поля [23,24] из основного кинетического уравнения для ABv модели следует соотношение:

$$\frac{\partial C_i^{\alpha}(t)}{\partial t} = -\sum_j J_{ij}^{\alpha}(t), \qquad J_{ij}^{\alpha} = -\omega_{ji}^{\alpha} C_j^{\alpha} C_i^{\nu} + \omega_{ij}^{\alpha} C_i^{\alpha} C_j^{\nu}$$
(3)

где

$$\omega_{ij}^{\alpha} = \omega_0^{\alpha} \exp\left(\frac{E_{i\alpha}^{\text{int}}}{kT}\right), \qquad \omega_0^{\alpha} = \nu_0^{\alpha} \exp\left(-U_{\alpha}/kT\right), \qquad (4)$$

частоты перескоков атомов в соседний вакантный узел $(i \rightarrow j)$; U_{α} – энергия атома в седловой точке, принимаемая независящей от конфигурации;

$$E_{i\alpha}^{\text{int}} = \frac{\partial E}{\partial C_i^{\alpha}} = \sum_k \left[\varphi^{\alpha A}(r_{ik}) C_{i+k}^A + \varphi^{\alpha B}(r_{ik}) C_{i+k}^B \right]$$

– энергия связи атома в начальном положении; E – полная энергия системы, $\varphi^{\alpha\beta}(r)$ - энергия парного взаимодействия атомов α,β на расстоянии r. Суммирование по k проводится по всем узлам решетки.

Строго говоря, включение источников и стоков вакансий не позволяет использовать подход [23-25], поскольку гамильтониан системы и основное кинетическое уравнение (master equation) можно определить толь-

To remove this message, purchase the

ко в области существования неизменной решетки (т.е. вдали от источников и стоков вакансий). В настоящей работе мы постулируем возможность применения выражений (3,4) вдали от источников (стоков) вакансий. При этом их влияние на кинетику перераспределения компонент учитывается посредством граничных условий. Такой подход неоднократно и успешно использовался для описания диффузии и фазовых превращений в сплавах замещения [21,22].

Приближение среднего поля, которое предполагает дальнодействующий характер межатомного взаимодействия (см. [27]), трудно оправдать в случае реальных металлических сплавов. Тем не менее, кинетическое уравнение в форме (3) обеспечивает удовлетворительное описание качественных закономерностей кинетики превращений, и поэтому получило широкое распространение при исследовании кинетики упорядочения и распада [22-24]. В предположении, что концентрации $C^{\alpha}(\mathbf{r})$ медленно изменяются на расстоянии порядка параметра решетки *a*, $C^{\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \approx C^{\alpha}(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla C^{\alpha}(\mathbf{r})$, соотношение (3) может быть представлено в виде уравнения непрерывности,

$$\frac{\partial C^{\alpha}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}^{\alpha}(\mathbf{r},t), \qquad (5)$$

в котором поток определяется выражением

$$\mathbf{J}^{\alpha} = \boldsymbol{\omega}^{\alpha} C^{\alpha} \nabla C^{\nu} - \boldsymbol{\omega}^{\alpha} C^{\nu} \nabla C^{\alpha} - C^{\alpha} C^{\nu} \nabla \boldsymbol{\omega}^{\alpha}, \qquad (6)$$

согласующимся с предложенным ранее в [20,21]. При этом частоты переходов принимают вид:

$$\omega^{\alpha}(\mathbf{r}) = \omega_{0}^{\alpha} \frac{a^{2}Z}{2} \exp\left(\frac{1}{kT} E_{\alpha}^{\text{int}}(\mathbf{r})\right), \tag{7}$$

где энергия связи

$$E_{\alpha}^{\text{int}}(\mathbf{r}) = (\widetilde{\Phi}_{\alpha\beta} - \widetilde{\Phi}_{\alpha4}) \Big(C^{\beta}(\mathbf{r}) + R_{\alpha}^{2} \Delta C^{\beta}(\mathbf{r}) \Big) + \widetilde{\Phi}_{\alpha\alpha}, \qquad (8)$$

$$\widetilde{\Phi}_{\alpha\beta} = \sum_{k} \varphi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{k}), \quad R_{\alpha}^{2} = \frac{1}{2(\widetilde{\Phi}_{\alpha\beta} - \widetilde{\Phi}_{\alpha4})} \sum_{k} r_{k}^{2}(\varphi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{k}) - \varphi^{\alpha4}(\mathbf{r}_{k}))$$

Подставляя (7), (8) в (6), получаем

$$\mathbf{J}^{\alpha} = \omega^{\alpha} C^{\alpha} \nabla C^{\nu} - \omega^{\alpha} C^{\nu} (1 - \frac{1}{2} \Psi (1 - \phi^{\alpha}) C^{\alpha}) \nabla C^{\alpha}$$

$$- \omega^{\alpha} \frac{R^{2}}{2} \Psi (1 - \phi^{\alpha}) C^{\alpha} C^{\nu} \nabla \Delta C^{\alpha}$$
(9)

где $\Psi = (2\widetilde{\Phi}_{AB} - \widetilde{\Phi}_{AA} - \widetilde{\Phi}_{BB})/kT$ – обобщение выражения (1) на случай дальнодействующих потенциалов, $\phi^{\alpha} = (\widetilde{\Phi}_{\alpha\alpha} - \widetilde{\Phi}_{\beta\beta})/kT\Psi$,

This document was created using SOLID CONVERTER PDF To remove this message, purchase the product at www.SolidDocuments.com

$$\omega^{\alpha} = \tilde{\omega}_{0}^{\alpha} \exp\left[\frac{\left(\tilde{\Phi}_{\alpha B} - \tilde{\Phi}_{\alpha A}\right)C^{\beta}(\mathbf{y})}{kT}\right], \qquad \tilde{\omega}_{0}^{\alpha} = \frac{a^{2}Z}{2}\omega_{0}^{\alpha} \exp\left[\frac{\tilde{\Phi}_{\alpha \alpha}}{kT}\right]$$
(10)

В выражении (9) первые два слагаемых совпадают с выражением для потока, использованном нами ранее [16] для описания кинетики перераспределения компонент в докритической области. Последнее слагаемое, пропорциональное $\nabla \Delta C^{\alpha}$, имеет тот же смысл, что и вклад границ концентрационных неоднородностей в уравнении Кана-Хилларда [19], но с поверхностной энергией, зависящей от концентрации компонент. Наличие этого слагаемого обеспечивает устойчивое поведение системы в закритической области.



Рис.2. Распределение концентраций компонент (а) и вакансий (б) на промежуточных стадиях спинодального распада. $\Psi = 5.0$, $\phi^{A} = 0$, $\widetilde{\omega}_{0}^{A} = \widetilde{\omega}_{0}^{B}$, $C^{A0} = 0.5$, L = 70R, $\tau = 0.03$, L -размер области, $\tau = tC^{V0}\widetilde{\omega}_{0}^{A}/L^{2}$.

Под действием потоков неравновесных вакансий границы зерна смещаются в направлении противоположном потоку вакансий (\mathbf{J}^{V}). Для исключения перемещения зерна как целого, удобно перейти в систему координат, движущуюся вместе с кристаллической решеткой $\tilde{x} = x + tJ^{V}$, относительно которой границы зерна неподвижны ($\tilde{\mathbf{J}}^{A} + \tilde{\mathbf{J}}^{B} = 0$). Учитывая, что поток компонента α в движущейся системе координат $\tilde{\mathbf{J}}^{\alpha} = \mathbf{J}^{\alpha} + \mathbf{J}^{V}C^{\alpha}$, уравнение (9) можно представить в форме:

$$\widetilde{\mathbf{J}}^{A} = \frac{\omega^{A} \omega^{B} C^{V}}{\omega^{A} C^{A} + \omega^{B} C^{B}} \left[-\mathbf{J}^{V} \frac{C^{A} C^{B} (\omega^{A} - \omega^{B})}{C^{V} \omega^{A} \omega^{B}} - (1 - \Psi C_{A} C_{B}) \nabla C^{A} + R^{2} \Psi C^{A} C^{B} \nabla \Delta C^{A} \right]$$
(11)

Первое слагаемое в квадратных скобках отвечает за обратный эффект Киркендалла [13,20]. Оно обращается в ноль при равенстве подвижностей компонент; именно такой случай рассматривался в [23,32]. Как показано в [16-18], важным параметром, определяющим кинетику распа-

This document was created using

да, является значение концентрации $C^{A} = S$, при котором разность частот $\omega^{A} - \omega^{B}$ меняет знак. Из (10) для определения величины *S* следует выражение

$$S = \frac{1}{2} + \frac{\phi^A}{2} + \frac{1}{\Psi} \ln \frac{\widetilde{\omega}_0^A}{\widetilde{\omega}_0^B}$$
(12)

Для определенности будем полагать в дальнейшем $\tilde{\omega}_0^A \ge \tilde{\omega}_0^B$. На фазовой диаграмме (Рис. 1) выше линии $C^A = S(\Psi)$ компонент А более подвижен. Изменение соотношения подвижностей в зависимости от C^A возможно, если $\Psi > \Psi^* = (1 - \phi^A)/(2\ln(\tilde{\omega}_0^A / \tilde{\omega}_0^B)))$, когда величина *S* находится в интервале (0, 1).

Выражения для потока компонента сплава (9), (11) были получены в [17,18]. В отсутствие неравновесных вакансий ($\mathbf{J}^V \rightarrow 0$), выражение (11) переходит в нелинейное уравнение Кана-Хилларда, учитывающее зависимость от концентрации подвижностей компонент и величины поверхностной энергии. Ранее уравнение Кана-Хилларда аналогичного вида было выведено в [25] для случая прямого обмена атомов.

Второе слагаемое в правой части (11) при $1 - \Psi C_A C_B > 0$ описывает процессы нормальной диффузии. Возникающая при переходе через спинодаль (2) неустойчивость однородного состояния (разность $1 - \Psi C_A C_B$ меняет знак) на кинетическом языке соответствует режиму восходящей диффузии [28]. При наличии источников (стоков) вакансий и сильной неравновесности вакансионной подсистемы (именно такие ситуации рассматриваются в настоящей работе) существенным является первое слагаемое, наличие которого приводит к разделению компонент по механизму обратного эффекта Киркендала.

На Рис. 2 приведена характерная картина спинодального распада, полученная численным интегрированием уравнений (5),(9) в отсутствие источников (стоков) вакансий. Граничные условия взяты периодическими, а начальное состояние, однородным с наложенными малыми случайными флуктуациями состава. Градации серого цвета соответствуют концентрации компонента A (Рис. 2а) и вакансий (Рис. 2б). Наблюдаемая кинетика распада согласуется с результатами дискретных моделей [29,30], что говорит об адекватности используемого континуального приближения Расчеты выявляют существенную корреляцию распределения вакансий с локальным составом сплава (при $\phi \neq 0$). Обычно такую корреляцию учитывают путем введения гипотезы о локальном равновесии вакансий [20]. Кроме того, имеет место тенденция к скоплению вакансий в области межфазных границ (Рис.1б), что впервые было обнаружено в [29]. Образование таких сегрегаций вакансий является способом понижения энергии сплава в области межфазной границы.

3. Кинетика распада в сплавах с ограниченной растворимостью при наличии потока неравновесных вакансий.

В процессе интенсивной пластической деформации поликристаллического агрегата на границах и стыках зерен, участвующих в процессе зернограничного проскальзывания, предположительно происходит генерация вакансий, которые через тело зерна стекают на другие границы, сохранившие равновесное состояние. Действие такого механизма может быть приближенно описано путем задания на одной из границ (источнике) постоянной концентрации вакансий C^{Vb} , значительно превышающей равновесную концентрацию C^{V0} , поддерживаемую на другой границе (стоке). В настоящей работе мы пренебрегаем образованием "собственных" зернограничных сегрегаций, обусловленных отличием химического потенциала компонент сплава на границе от его значения в объеме. Влияние таких сегрегаций на кинетику распада в нанозеренных материалах ранее рассматривалась в [31].



Рис.3. Спинодальный распад при воздействии (а-в) и в отсутствие потоков вакансий. В начальном распределении введено 200 малых случайных гауссовых флуктуаций. $C^{A0} = 0.40$, $\Psi = 5.3$, $\phi^{A} = 0$, $\widetilde{\omega}_{0}^{A} / \widetilde{\omega}_{0}^{B} = 10$, L = 70R.

С целью упрощения задачи мы ограничимся рассмотрением квазиодномерной модели, в которой зерна имеют прямоугольную форму. При

SOLID CONVERTER PDF To remove this message, purchase the product at www.SolidDocuments.com

этом на противоположных сторонах, параллельных оси 0у поддерживается постоянная концентрация вакансий, равная C^{Vb} и C^{V0} , а для двух других сторон (параллельных оси 0х) – выполняются периодические граничные условия. Кроме того, на границах, параллельных 0у использованы дополнительные условия, при которых распределение компонент сплава относительно источников или стоков вакансий является зеркальносимметричным, в частности на границе $\nabla C^{\alpha} = 0$. Изменением размера зерна *L* вследствие введения вакансий пренебрегалось.

Эволюция распределения компонент сплава исследовалась путем численного решения системы уравнений (5) с выражениями для потоков (9) и оговоренными выше граничными условиями. Интегрирование уравнений проводилось стандартным явным методом на квадратной сетке 100х100. Рассмотрим сначала более простую ситуацию, когда параметры сплава находятся в области $\Psi^{*>} \Psi > 4$ (Рис. 1), так что соотношение $\omega^{A} > \omega^{B}$ сохраняется в процессе распада. На Рис. 3 представлена начальная (волновая) стадия развития спинодального распада при наличии потоков вакансий (здесь и далее безразмерное время τ приводится в единицах $\tau_D C^{V0} / C^{Vb}$, где $\tau_D = 2L^2 / (C^{V0} (\widetilde{\omega}_0^A + \widetilde{\omega}_0^B))$ - характерное диффузионное время). Вблизи источника вакансий наблюдается ускоренный рост флуктуаций и сегрегация подвижного компонента (Рис. 3а). С ростом времени возмущение от границы распространяется внутрь зерна, приводя к образованию концентрационных волн (Рис. 3б,в). Структура этих волн более отчетливо видна после усреднения распределения концентрации $C^{4}(\mathbf{r})$ по направлению, параллельному оси Оу (Рис. 4а,б). Таким образом, наличие потока вакансий эффективно понижает размерность системы, создавая предпочтение в развитии некоторых из флуктуаций.



$$\tau = 0.1$$
 $\tau = 0.2$ $\tau = 0.5$

Рис. 4. Эволюция распределения компонента сплава из однородного начального состояния при наложении потока вакансий. $\Psi = 5.3$; $\phi^A = 0$; $\tilde{\omega}_0^A / \tilde{\omega}_0^B = 10$; $C^{A0} = 0.4$; L=70R

Качественно подобная картина распада наблюдалась в [32] в условиях, когда на границах частицы постоянно поддерживалось пересыщение вакансий. Образование концентрационных волн возможно и без участия потоков вакансий, в условиях так называемого направляемого поверхностью распада [33], развивающегося благодаря отличию химического потенциала компонент сплава на границе от его значения в объеме. Специфика распада в присутствии потока вакансий состоит в том, что роль границы носит дальнодействующий характер. Флуктуации состава развиваются ускоренно в широкой области прилегающей к источнику вакансий, где концентрация вакансий высока; и замедленно – в области стока вакансий, где процессы диффузии заморожены.

Возникающая на промежуточных временах структура представляет собой периодическую систему чередующихся обогащенных и обедненных областей (Рис. 4в). При больших временах выдержки периодическая структура постепенно поглощается растущим от источника вакансий выделением (Рис. 4г,д) и процесс завершается практически полным разделением сплава на фазы (Рис. 4е). При этом фаза, выделяющаяся на стоке, всегда обогащена компонентом В (по сравнению с C_e^B), а фаза расположенная вблизи источника - обогащена либо обеднена компонентом А в зависимости от того выше или ниже значение *S* по отношению к равновесной концентрации C_e^A .



Рис.5. Кинетика распада при воздействии потока вакансий на систему, гомогенную в равновесии. $\Psi = 4.24$, $\phi^A = 0$, $\tilde{\omega}_0^A / \tilde{\omega}_0^B = 10$, $C^{A0} = 0.25$, L=220R, $\tau = 0$, 0.055, 0.55 (кривые 1-3, соответственно). Пунктиром показаны значения концентрации, соответствующие спинодали; штрихпунктиром – равновесные пределы растворимости.

SOLID CONVERTER PDF

To remove this message, purchase the

Потоки неравновесных вакансий могут стимулировать протекание распада, даже если средний состав сплава C^{A0} лежит в области растворимости, так что в равновесии система является гомогенной (Рис. 5). Такой процесс начинается, как и в случае идеального раствора [12,16], с образования сегрегаций по механизму обратного эффекта Киркендала вследствие различия подвижностей компонент сплава. В результате, концентрация в некоторых сечениях зерна (в области источника или стока – в зависимости от состава) достигает порога термодинамической неустойчивости; после этого происходит разделение фаз. Таким образом, действие потока вакансий приводит к инициированию превращения, при этом область источника или стока вакансий служит предпочтительным местом выделения неравновесной фазы.

Когда $\Psi > \Psi^*$, разность подвижностей может изменить знак в допустимом диапазоне концентраций (0<S<1), что приводит к обращению направления распада. Рассматривая малые отклонения от однородного состояния $C^A = S + \partial C$, можно показать, что выделения промежуточного состава с $C^A = S$ будут кинетически устойчивы, если $1 - \Psi S(1-S) > 0$. Это условие выполняется, когда параметры (*S*, *T*) лежат за пределами области 3, так что для состава $C^A = S$ реализуется режим нормальной диффузии. В этом случае даже в сплаве с неограниченной растворимостью наличие потока вакансий приводит к формированию значительных концентрационных неоднородностей, и выделению фаз промежуточного состава с $C^A \approx S$ [16]. Действие потока вакансий на сплав в двухфазном состоянии может изменить состав выделившихся фаз (Рис.6а), а при средней концентрации $C^{A0} \approx S$ – привести к практически полному растворению одной из них и образованию пересыщенного твердого раствора (Рис.6б).



Рис.6. Формирование пересыщенного твердого раствора под действием потока вакансий. $\Psi = 4.62$, $\phi^{A} = 0.06$, $\widetilde{\omega}_{0}^{A} / \widetilde{\omega}_{0}^{B} = 2$, L=220R; S = 0.68; 1-начальное равновесное распределение концентраций (двухфазная сис-

SOLID CONVERTER PDF

To remove this message, purchase the

тема); 2-стационарный режим устанавливающийся за время $\tau = 0.9$ действия потока вакансий. а) $C^{40}=0.5$, б) $C^{40}=0.68$.

Поведение системы наиболее сложно, когда значения (*S*,*T*) попадают в область 3 фазовой диаграммы, где состояние с концентрацией $C^4 = S$ является нестабильным. В этом случае, после волновой стадии спинодального распада в системе устанавливается режим бегущих концентрационных волн (Рис. 7). С течением времени амплитуда этих волн растет, и вместо синусоидальных осцилляций появляются неоднородности, имеющие форму кинков (Рис. 7в). При больших временах воздействия, формирующаяся в сплаве структура представляет собой последовательность чередующихся доменов с концентрациями C_e^A и $1 - C_e^A$, медленно перемещающихся в направлении вакансионного потока и сохраняющих свою форму в процессе движения.



Рис.7. Эволюция распределения компонента сплава из однородного начального состояния при наложении потока вакансий. $\Psi = 4.62$; $\phi^{A} = -0.33$; $\tilde{\omega}_{0}^{A} / \tilde{\omega}_{0}^{B} = 2$; $C^{A0} = 0.5$; L = 220R; $C_{A\alpha}^{s} = 0.68$, $C_{A\alpha}^{e} = 0.80$, S = 0.5. Кривые соответствуют моментам времени $\tau = 0.007$ (a), 0.025 (б), 0.50 (в).



Рис.8 Установившиеся концентрационные волны при $\Psi = 4.1$ и $\Psi = 4.62$; $\phi^{A} = -0.33$, $\tilde{\omega}_{0}^{A} / \tilde{\omega}_{0}^{B} = 2$, $C^{A0} = 0.5$, L = 450R.

SOLID CONVERTER PDF

12

To remove this message, purchase the

product at www.SolidDocuments.com

This document was created using

Особенностью этого режима является стационарный характер распространяющихся нелинейных волн (не зафиксировано изменения их формы при увеличении интервала времени втрое). Бегущие концентрационные волны являются результатом кооперативного действия термодинамических стимулов распада и обратного эффекта Киркендалла. При этом параметры установившихся волн не зависят от характера начального состояния (воздействие потока вакансий на двухфазную систему приводит к тем же самым установившимся волнам), а определяются термодинамическими параметрами сплава. Величина потока вакансий определяет время достижения установившегося состояния и длину волны концентрационных неоднородностей. Поскольку разность подвижностей компонент меняет знак при значении концентрации внутри интервала ($C_{A\beta}^s, C_{A\alpha}^s$), потоки компонента А в обедненных и обогащенных областях, согласно (11), направлены в противоположные стороны, что обеспечивает цикличность процесса.

Для появления режима бегущих концентрационных волн необходимо оптимальное соотношение между процессами восходящей диффузии и разделением компонент по механизму обратного эффекта Киркендала. В частности, толщина доменов уменьшается вблизи $\Psi = 4$, когда термодинамические стимулы действуют слабо, что сопровождается также и снижением амплитуды концентрационных неоднородностей (Рис. 8). Напротив, в области больших значений Ψ , согласно результатам численного анализа, воздействие потоков неравновесных вакансий оказывается недостаточным. Поэтому даже при значениях (*S*,*T*) внутри спинодальной области 3, распад однородного состояния завершается разделением фаз (подобно Рис. 4е), а двухфазное состояние сохраняет свою устойчивость.



Рис.9. Возникновение бегущей волны под действием потока вакансий на систему, гомогенную в равновесии. $\Psi = 4.24$, $\phi^A = -0.33$, $\widetilde{\omega}_0^A / \widetilde{\omega}_0^B = 2$, $C^{A0} = 0.25$, L = 220R; $C_{A\beta}^s = 0.38$, $C_{A\beta}^e = 0.30$, S = 0.50. Кривые соответствуют моментам $\tau = a$) 0.2, б)0.6, в)1.0, г)1.3

SOLID CONVERTER PDF

To remove this message, purchase the

Отметим, что концентрационные волны могут возникать даже в тех случаях, когда средний состав сплава C^{A0} лежит в области растворимости, если только $C_{A\beta}^s < S < C_{A\alpha}^s$. На Рис.9 показана одиночная затухающая по мере перемещения волна, которая периодически возникает в области источника вакансий. Это явление наглядно демонстрирует механизм совместного действия термодинамических стимулов распада и обратного эффекта Киркендала. Выделение фазы вблизи источника вакансий приводит к увеличению C^A , вследствие этого к изменению знака разности подвижностей и изменению направления потока компонента \tilde{J}^A (11), поэтому выделившаяся фаза постепенно растворяется при движении от источника к стоку вакансий.

Таким образом, воздействие потоков неравновесных вакансий на неидеальный твердый раствор стимулирует развитие концентрационных неоднородностей, что выражается в образовании выделений подвижного компонента на источнике вакансий (если параметры сплава лежат в области растворимости) или концентрационных волн (когда параметры слава находятся внутри двухфазной области).

4. Обсуждение результатов.

Образование концентрационных неоднородностей вблизи границ зерен по механизму обратного эффекта Киркендала ранее рассматривалось в связи с явлением радиационно - стимулированных сегрегаций [13], наблюдаемых при облучении сплавов. В [12,15] эту модель было предложено применить для описания распада твердых растворов при ИПД. Однако модель [13] ориентирована на описание высокотемпературных эффектов, поэтому в ней кинетические факторы, связанные различием в подвижностях компонент, являются доминирующими, а различием взаимодействий между атомами разных сортов пренебрегается; следовательно, она не в состоянии описать распад твердых растворов, сопровождающийся образованием обогащенных и обедненных областей с выраженной межфазной границей.



To remove this message, purchase the product at www.SolidDocuments.com Рис.10. Стационарные распределения концентраций, формирующиеся под воздействием потока вакансий на систему, гомогенную в равновесии при различных значениях Ψ : 1)4.24, 2)3.5, 3)0; остальные параметры те же, что и на Рис. 5.

Проведенный в настоящей работе анализ показывает, что термодинамические стимулы могут играть решающую роль в кинетике распада, даже если равновесное состояние является однородным. На Рис. 10 показаны стационарные распределения концентраций в идеальном растворе ($\Psi = 0$), в сплаве с неограниченной ($\Psi < 4$) и с ограниченной растворимостью компонент ($\Psi > 4$) при условии, что отношение подвижностей сохраняется во всем интервале концентраций ($\Psi^* > \Psi$). Как отмечалось в [16], увеличение Ψ (снижение температуры) приводит к повышению степени разделения компонент в сплаве с неограниченной растворимостью (кривая 2 на Рис. 10). При $\Psi > 4$ характер распределения компонент качественно меняется и становится возможным распад сплава с образованием выделений вблизи источника вакансий (кривая 3 на Рис. 10). Причина появления неравновесных выделений заключается в локальном достижении концентрацией C^4 границы растворимости в результате образования сегрегаций вблизи источника вакансий.



Рис.11. Эволюция степени разделения компонент сплава под воздействием потока вакансий (0< τ <1) и при последующем отжиге (1< τ_a <2.5) в случае однородного (1) или двухфазного (2,3) начального состояния. $\Psi = 4.62, \phi^A = 0.06, L=100R, \tilde{\omega}_0^A / \tilde{\omega}_0^B = 2, (1,3)$ 10 (2), $C^{A0}=0.18$ (1), 0.68 (2, 3). Временная шкала τ_a сжата по сравнению с τ в C^{Vb} / C^{V0} раз.

Если параметры сплава (C^4 , T) лежат в двухфазной области, потоки неравновесных вакансий ускоряют процесс распада, содействуя развитию неустойчивости твердого раствора и зарождению новой фазы вблизи ис-

SOLID CONVERTER PDF

To remove this message, purchase the

точника вакансий (Рис. 4). Таким образом, совместное действие кинетических и термодинамических стимулов приводит к увеличению скорости и глубины распада. Степень разделения компонент сплава удобно характеризовать параметром [16]

$$\lambda = \frac{1}{2C^{A0}C^{B0}L} \int_{0}^{L} |C^{A}(x) - C^{A0}| dx, \qquad (14)$$

который меняется в пределах от нуля (в однородном растворе) до единицы (в случае распада на чистые компоненты А и В). На Рис.11 показано изменение со временем величины λ в сплаве с ограниченной растворимостью компонент под воздействием потока вакансий (0<т<1) и при последующем отжиге (1< τ <2.5), когда $C^{Vb} = C^{V0}$. Действие потоков неравновесных вакансий на термодинамически устойчивый однородный твердый раствор (кривая 1) вызывает его распад за времена $\tau \approx 0.2 \tau_D C^{V0} / C^{Vb}$. Возврат при отжиге происходит за большие времена $\tau_a \approx 0.2 \tau_D$, что может приводить к "замораживанию" неоднородного метастабильного состояния после прекращения действия вакансионных потоков [12]. В зависимости от отношения $\widetilde{\omega}_0^A / \widetilde{\omega}_0^B$, воздействие потоков неравновесных вакансий на двухфазную систему может приводить как к росту степени разделения компонент по сравнению с равновесным значением (кривая 2), так и к формированию пересыщенного раствора (кривая 3). Можно отметить, что растворение равновесного двухфазного состояния, при котором кинетические и термодинамические факторы противодействуют друг другу, происходит существенно медленнее, чем распад однородного сплава (ср. кривые 3 и 1).



Рис.12. Осцилляции степени разделения компонент сплава. С^{A0}=0.7, $\widetilde{\omega}_0^A / \widetilde{\omega}_0^B = 2$, $\phi^A = -0.33$, *L*=100*R*; начальное состояние однородное; $\Psi = 1$)4.3, 2)5.0, 3)7.0.

This document was created using Sollo Converter PDF To remove this message, purchase the product at www.SolidDocuments.com

Влияние вакансий на кинетику распада в модели ABv сплава рассматривалось ранее в [23,32]. Здесь мы демонстрируем, что последовательный учет зависимости подвижностей компонент от концентрации $\omega^{\alpha}(C^{\alpha})$ приводит к ряду новых особенностей. В частности, на больших временах достигается стационарное распределение концентраций, если значение параметра S (при котором разность подвижностей меняет знак) лежит за пределами спинодальной области. При этом возможно появление устойчивых выделений с концентрацией $C^4 \approx S$. В противном случае, когда значение S лежит внутри спинодальной области, устанавливается режим бегущих концентрационных волн (Рис. 7).

Возникновение концентрационной волны в этом случае является результатом конкуренции термодинамических стимулов распада и разделения компонент по механизму обратного эффекта Киркендалла, знак которого изменяется при достижении концентрации C^4 значения S внутри спинодальной области. В режиме бегущих концентрационных волн наблюдаются осцилляции степени разделения компонент сплава со временем (Рис.12). Наибольшая амплитуда таких осцилляций достигается при умеренном переохлаждении в двухфазную область, когда вклады термодинамических и кинетических стимулов в процесс распада сопоставимы по величине (см. раздел 3).

Обсудим, как предсказываемые в настоящей работе особенности распада могут проявляться экспериментально в условиях интенсивной пластической деформации. В сплавах с ограниченной растворимостью компонент, но малым значением энергии смешения (например, Ni-Cu) двухфазная область лежит в низкотемпературном интервале и недостижима при обычном охлаждении твердого раствора вследствие "вымораживания" диффузионных процессов. Возникающие в процессе пластической деформации потоки неравновесных вакансий значительно сокращают характерные диффузионные времена (в C^{Vb}/C^{V0} раз), что позволяет реализовать состояния сплава, соответствующие низкотемпературной части фазовой диаграммы. Кроме того, как следует из результатов настоящей работы, вакансионные потоки могут привести к распаду сплава с ограниченной растворимостью компонент, даже если его состав лежит за пределами двухфазной области. Таким образом, развиваемые представления позволяют понять механизм образования концентрационных неоднородностей, наблюдаемых при интенсивной пластической деформации сплавов с низкой энергией смешения, таких как Ni-Cu [11].

Выделения новой фазы могут быть сосредоточены вблизи границ зерен, либо образовывать регулярную структуру (если параметры сплава находятся внутри спинодальной области, а внешнее воздействие остановлено на ранних стадиях распада). Особый интерес представляет переход к режиму бегущих концентрационных волн с увеличением длительности воздействия вакансионного потока. На возможность периодического изменения степени распада указывают осцилляции физических свойств (магнитный момент, восприимчивость) наблюдаемых экспериментально при интенсивной пластической деформации сплавов Ti-Co, Fe-B [34,35].

5. Заключение

Проведенный анализ показал, что в области ограниченной растворимости компонент действие потока вакансий вызывает распад сплава, увеличивает скорость и степень разделения его компонент. Образование выделений оказывается возможным, даже если параметры сплава лежат в области взаимной растворимости компонент. Характер режима, устанавливающегося под воздействием вакансионных потоков, зависит от значения параметра S, соответствующего концентрации, при которой разность диффузионных подвижностей компонент сплава $\omega^A - \omega^B$ меняет знак. Попадание значения S в область термодинамической неустойчивости может вести к распаду сплава, сопровождающемуся переходом к режиму распространяющихся концентрационных волн. Полученные результаты позволяют понять наблюдаемые экспериментально особенности протекания распада в сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации.

Литература

- Ермаков А.Е. Твердофазные реакции, неравновесные структуры и магнетизм 3d –соединений с различным типом химической связи. //ФММ, 1991, №11, с.4-45.
- 2. Shingu P.H., Ishihara K.N., Kuyama J. Non-equilibrium alloys phase produced by mechanical alloying. // Proc. of Thirty-Fourth Japan Congress on Mat. Res., Kyoto, Japan, 1991, p.19-28.
- 3. Yermakov A. Ye. Mechanically decomposed Composites. //Mat. Sci., Forum, 1995, 179-181, p.455-462.
- 4. Schwarz R.B., Johnson W.L., Formation of an amorphous alloy by solidstate reaction of the pure polycrystalline metals, //Phys. Rev. Lett., 51, 1983, p.415
- Rodriquez Torres C.E., Sanches F.N., Mendoza Zeilis L.A. Decomposition of Fe₂B by mechanical grinding //Phys. Rev. 1995. V. B51. № 18. P.12142-12148.
- Czubayko U., Wanderka N., Naundorf V., Ivchenko V.A., Yermakov A.Ye., Uimin M.A., Wollenberger H. Three-dimensional atom probing of supersaturated mechanically alloyed Cu-20%Co. //Materials Science and Engineering. 2002. V. A327. P.54-58.

- Wanderka N., Czubayko U., Naundorf V., Ivchenko V.A., Yermakov A.Ye., Uimin M.A., Wollenberg H. Characterization of nanoscaled heterogeneities in mechanically alloyed and compacted CuFe // Ultramicroscopy. 2001. V. 89. – P. 189 – 194.
- Bansal C, Gao Z.Q., Hong L.B., Fultz B. Phases and phase stabilities of Fe₃X alloys (X=Al, As, Ge, In, Sb, Si, Sn, Zn) prepared by mechanical alloing //J.Appl.Phys.1994. V.76.P.5961-5966.
- 9. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Коныгин Г.Н. и др. Формирование неравновесных структур в системе Fe-Sn при механическом сплавлении //Химия в интересах устойчивого развития. 1998.Т.6. С.131-135
- 10. Pochet P., Bellon P., Boulanger L., Chaffron L., Martin G. Phase transformations under ball milling. //Mater. Sci. Forum, 269-272, 1998, p. 655-664.
- 11. Королев А.В., Герасимов Е.Г., Казанцев В.А., Дерягин А.И., Завалишин В.А.// The Physics of Metals and Metallography, 79 (1995) 136.
- 12. Ермаков А.Е., Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В., Горностырев Ю.Н.. Явление деформационно-стимулированной фазовой неустойчивости нанокристаллических сплавов. //ФММ. 1999. Т. 88. №3. С. 211-217.
- Lam N.Q., Okamoto P.R., Wiedersich H., Taylor A. Radiation induced solute segregation and precipitation in alloys. –Met.Trans.,1978, 9A, 1707-1714 (Г.Видерзих, Н.К.Лэм, Теория радиационно стимулированной сегрегации. – В сб.: Фазовые превращения под облучением (ред.Ф.В.Нолфи), Челябинск, 1989, с.10-45)
- 14. Potter D.I. In Proc. : Phase Transformation during irradiation. //Ed. by F.V.Nolf N.Y., London: Appl. Sci. Publ., 1983, p. 213-245.
- 15. Гапонцев В.Л., Кесарев А.Г., Кондратьев В.В. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. І. Стадия формирования концентрационной неоднородности вблизи границ зерен.//ФММ. 2002. Т.94. №3. С.1-5.
- 16. Разумов И.К., Гапонцев В.Л., Горностырев Ю.Н., Кесарев А.Г., Ермаков А.Е., Кондратьев В.В. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. II. Расслоение неидеальных твердых растворов. //ФММ. 2003. Т. 96. №4, с.5-15
- 17. Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В. Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. //ДАН. 2002. Т.385, №5, с.608-611. ;
- V.V.Kondrat'ev and V.L.Gapontsev. Anomalous Phase Transformations in Nanostructured Materials during Severe Plastic Deformation //The Physics of Metals and Metallography, Vol. 94, Suppl. 1, 2002



- 19. J.W.Cahn. On spinodal decomposition. //Acta.Metall., 9, 795 (1961)
- 20. Процессы взаимной диффузии в сплавах. Под ред. К.П.Гурова, М.:Наука, 1973, 360с.
- 21. К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.:Наука, 1981, 350с.
- 22. G. Martin. Atomic mobility in Cahn's diffusion model. // Phys. Rev. B, 1990, V. 41, P. 2279-2283.
- 23. Gouyet J.-F., Plapp M., Dieterich W., Maass P. Description of far-fromequilibrium processes by mean-field lattice gas models. //Advances in Physics, 2003, V. 52, 523–638.
- Vaks V.G. Kinetics of phase separation and ordering in alloy. // Phys. Reports, 2004, V. 391, 157-242.
- 25. Vaks V.G., Beiden S.V., Dobretsov V.Yu. Mean-field equation for configurational kinetics of alloys at arbitrary degree of nonequilibrium. //Письма в ЖЭТФ, **61**, 65 (1995)
- 26. K.D.Belashenko and V.G.Vaks. The master equation approach to configurational kinetics of alloys via the vacancy exchange mechanism: general relations and features of microstructural evolution. //Journal of Physics: Condensed Matter. V.10, №9, 1998, P.1965-1983
- 27. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. О методе самосогласованного поля при описании фазовых переходов. //ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 361
- 28. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
- Belashenko K.D., Vaks V.G. The master equation approach to configurational kinetics of alloys via the vacancy exchange mechanism: general relation and features of microstructural evolution // J. Phys.: Condens. Matter 1998 V.10, 1965-1983
- 30. Puri S. Dynamics of vacancy-mediated phase separation.// Phys. Rev. E, 1997, V. 55, 1752-1757.
- 31. Gornostyrev Yu.N., Razumov I.K., Yermakov A.Ye. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials. // J. Mater. Sci. (in press)
- Plapp M., Gouyet J.-F. Surface modes and ordered patterns during spinodal decomposition of an ABv model alloy. // Phys. Rev. Letters, 1997, V. 78, 4970-4973.
- 33. S. Puri, H.L. Frisch. Surface directed spinodal decomposition: Modelling and numerical simulations.// J.Phys.: Condens.Matter., **9** (1997) 2109

SOLID CONVERTER PDF

To remove this message, purchase the

- 34. Sherif El-Eskandarany M., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K. Cyclic crystalline-amorphous transformations of mechanically alloyed Co75Ti25. //Appl. Phys. Lett., 1997, 70 (13), p. 1679-1681.
- 35. С.И.Новиков, В.А.Цурин, В.А.Баринов. Осцилляции состава Fe-В при механосинтезе //Физикохимия ультрадисперсных систем. Материалы V Всероссийской конференции. М.:МИФИ, 2000, с.125.

