

05;12

Распад твердого раствора при больших пластических деформациях сплава

© Н.М. Власов, А.С. Гонтарь, В.А. Зазноба

(Поступило в Редакцию 4 августа 2000 г.)

Рассмотрена кинетика образования примесных атмосфер и выделений новой фазы в окрестности тройных стыков деформационных границ ячеистой структуры. Результаты теоретического анализа привлекаются для объяснения распада твердого раствора из примесей замещения при больших пластических деформациях сплава.

При больших пластических деформациях сплава ($\varepsilon > 0.1-0.2$) образуется ячеистая структура с характерным размером ячеек $1-2 \mu\text{m}$ [1,2]. На микроскопическом уровне формирование подобной структуры обусловлено конкуренцией двух процессов: скольжением и переползанием краевых дислокаций. Границы между ячейками получили название деформационных, так как они образуются при пластической деформации. Разориентация соседних ячеек при отсутствии нарушения сплошности сопровождается появлением самоуравновешенной системы внутренних напряжений. Максимальные напряжения имеют место в окрестности тройных стыков деформационных границ ячеек, поле дилатации которых моделируют клановой дисклинацией [3]. В поле напряжений дисклинаций разного знака происходит перераспределение примесей замещения: примеси большого атомного радиуса (по отношению к растворителю) диффузионно мигрируют к дисклинации с положительной дилатацией, а примеси малого атомного радиуса — к дисклинации с отрицательной дилатацией. Если концентрация атомов примеси вблизи клиновой дисклинации превышает предел растворимости при данной температуре, то образуются выделения новой фазы. В результате всего этого происходит распад твердого раствора из примесей замещения, под которым понимают образование макроскопических концентрационных неоднородностей в виде примесных атмосфер или выделений новой фазы. В данной работе рассмотрена кинетика образования примесных атмосфер и выделений новой фазы в окрестности тройных стыков деформационных границ ячеистой структуры. Результаты теоретического анализа привлекаются для объяснения распада твердого раствора из примесей замещения при больших пластических деформациях сплава.

Потенциал взаимодействия атома примеси с клиновой дисклинацией логарифмически зависит от координат

$$V = A \ln \frac{r}{R_1}, \quad A = \frac{\mu\omega(1+\nu)\Delta v}{3\pi(1-\nu)}, \quad (1)$$

где μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, ω — модуль вектора поворота дисклинации, Δv — изменение объема кристалла при размещении атома примеси, R_1 — внешний радиус дисклинации.

Логарифмическая расходимость потенциала V при $r \rightarrow 0$ и $R_1 \rightarrow \infty$ устраняется путем введения конечных значений этих размеров. Радиус ядра клиновой дисклинации r_0 сопоставим с характерным размером толщины деформационных границ (несколько межатомных расстояний). Внешний радиус дисклинации R_1 соответствует половине размера ячейки. Поскольку $R_1/r_0 \approx 10^4$, то при решении некоторых задач диффузионные процессы рассматривают в неограниченной области. Для клановой дисклинации с положительной дилатацией (напряжения растяжения) $\omega < 0$, для дисклинации с отрицательной дилатацией (напряжения сжатия) $\omega > 0$. В окрестности первой дисклинации формируются примесные атмосферы из больших атомов примеси, в окрестности второй — из малых атомов примеси. Интересно отметить, что при изменении знака дисклинации меняется и знак величины Δv . Поэтому значение потенциала V остается неизменным. Физически это означает, что диффузионная миграция примесей замещения разного атомного радиуса к своим дисклинациям подчиняется одинаковым уравнениям.

Кинетика формирования примесной атмосферы в окрестности клиновой дисклинации описывается нестационарным уравнением диффузии в поле потенциала V при соответствующем начальном и граничных условиях

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT} \quad (r_0 \leq r \leq R_1),$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(R_1, t) = C_0, \quad C(r_0, t) = C_p, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии атомов примеси, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, C_0 — средняя концентрация атомов примеси, C_p — равновесная концентрация атомов примеси в окрестности ядра дисклинации.

Далее кратко затронем физический смысл начального и граничных условий в рамках принятой модели. В начальный момент времени концентрация примесей замещения постоянна во всем объеме и равна средней концентрации C_0 . Такая же концентрация сохраняется и на границе $r = R_1$. Физически это означает, что по мере ухода атомов примеси к ядру дисклинации на границе $r = R_1$ поступают примесные атомы от соседних дисклинаций противоположного знака. Это есть следствие самоуравновешенности системы внутренних напряжений

тройных стыков границ ячеек. Краевое условие при $r = r_0$ означает, что там мгновенно устанавливается равновесная концентрация атомов примеси и далее сохраняется в течение всего времени их диффузионного перераспределения. Равновесная концентрация атомов примеси при $r = r_0$ определяется обычным соотношением

$$C_p = C_0 \exp\left(\frac{V}{kT}\right)\Bigg|_{r=r_0}. \quad (3)$$

Логарифмическая зависимость от координат потенциала взаимодействия V существенно упрощает задачу (2)

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1 + \alpha}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad \alpha = \frac{A}{kT} < 0, \quad (r_0 \leq r \leq R_1),$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(R_1, t) = C_0,$$

$$C(r_0, t) = C_p = \left(\frac{r_0}{R}\right)^\alpha. \quad (4)$$

Знак безразмерного параметра α не меняется при описании диффузии больших и малых примесных атомов к дисклинациям соответствующей дилатации. Действительно, при диффузии примесей большого атомного радиуса к дисклинации с положительной дилатацией $\alpha < 0$, так как $\omega < 0$ и $\Delta v > 0$. При диффузии примесей малого атомного радиуса к дисклинации с отрицательной дилатацией также $\alpha < 0$, так как $\omega > 0$ и $\Delta v < 0$. Это непосредственно следует из соотношения (1). Безразмерный параметр α характеризует отношение энергии связи атома примеси с клиновой дисклинацией к энергии теплового движения. Если $|\alpha| \ll 1$, то поле напряжений клиновой дисклинации следует рассматривать как малое возмущение основного диффузионного потока. Для $|\alpha| \gg 1$ преобладающий вклад в диффузионный поток атомов примеси дает поле напряжений клиновой дисклинации. При $|\alpha| \approx 1$ диффузионные потоки за счет градиентов потенциала V и концентрации примесей сопоставимы. Оценим величину $|\alpha|$ на примере системы Mo–Nb. Для $kT = 2 \cdot 10^{-20}$ J, $\mu = 1.34 \cdot 10^{11}$ Pa, $\nu = 0.3$, $\omega = 0.3$ rad, $\Delta v = 2.7 \cdot 10^{-30}$ m³ имеем $|\alpha| = 1$. Принятая величина $\omega = 0.3$ rad вполне разумна для угла разориентации соседних ячеек при деформации $\varepsilon \approx 0.3$.

Далее рассмотрим кинетику формирования примесной атмосферы в окрестности клиновой дисклинации с положительной дилатацией. Для $\alpha = -1$ концентрационное поле примесей замещения большого атомного радиуса находится из решения задачи

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (r_0 \leq r \leq R_1),$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(R_1, t) = C_0,$$

$$C(r_0, t) = C_p = C_0 \left(\frac{R_1}{r_0}\right) \quad (5)$$

и имеет вид

$$\frac{C - C_0}{C_p - C_0} = \frac{R_1 - r}{R_1 - r_0} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi(r-r_0)}{(R-r_0)}}{n} \exp\left[-\frac{\pi^2 n^2 D t}{(R_1 - r_0)^2}\right]. \quad (6)$$

Видно, что поле напряжений клиновой дисклинации переводит задачу с цилиндрической симметрией в плоскую, т.е. цилиндрически симметричная примесная атмосфера формируется по закону плоской симметрии. Это существенно увеличивает скорость образования примесной атмосферы, что непосредственно следует из вида уравнений диффузии в задачах (4) и (5). В самом деле, при $\partial C / \partial r < 0$ скорость изменения концентрации примесей ($\partial C / \partial t$) при прочих равных условиях больше в уравнении (5), нежели в уравнении (4) при $\alpha = 0$ (второй член правой части $(1/r)(\partial C / \partial r) < 0$ уменьшает величину $\partial C / \partial t$). Примесная атмосфера сформировалась вследствие ухода больших атомов примеси от соседних дисклинаций с отрицательной дилатацией. В окрестности же последних формируются свои примесные атмосферы из примесей малого атомного радиуса. Кинетика их образования также подчиняется уравнению (5) и полученной зависимости (6). В этом случае примеси малого атомного радиуса уходят от дисклинации с положительной дилатацией. Другими словами, происходит расслоение твердого раствора из примесей замещения. Это присуще многокомпонентным сплавам, где атомный радиус примесей замещения отличается в ту или другую сторону от размера атома основного металла. Поэтому в окрестности тройных стыков деформационных границ многокомпонентных сплавов образуются примесные атмосферы разного состава. Поведение примесей внедрения несколько отличается. Они образуют примесные атмосферы только в окрестности клиновых дисклинаций с положительной дилатацией, поскольку размещение любой примеси внедрения всегда сопровождается увеличением объема кристалла.

Если концентрация примесей замещения в окрестности клиновых дисклинаций превышает предел растворимости, то образуются новые фазы. С равной вероятностью они зарождаются и растут вблизи клиновых дисклинаций разного знака. Растущие выделения захватывают примеси замещения из твердого раствора и тем самым обедняют последний. Процесс диффузионного роста выделений новой фазы осуществляется следующим образом. Сначала достаточно быстро формируется зародыш новой фазы с характерным размером R_0 , затем происходит его диффузионный рост. При этом на перемещающейся границе выделения концентрация примесей замещения меняется скачкообразно: $C = C_1$ для новой фазы и $C = C_2$ в окружающей матрице ($C_1 > C_2$, $C_2 < C_0$, где C_0 — средняя концентрация атомов примеси). Физически это означает, что граница выделения мгновенно захватывает примеси из твердого раствора и поставляет

их в новую фазу с более высокой концентрацией. Задача определения кинетики диффузионного роста новой фазы в окрестности клиновой дисклинации математически формулируется следующим образом:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1 + \alpha}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad \alpha = \frac{A}{kT} < 0,$$

$$C(R, t) = C_2, \quad C(r, 0) = C_0 \quad (r \geq R_0), \quad C(\infty, t) = C_0,$$

$$(C_1 - C_2) \frac{dR}{dt} = D \left(\left| \frac{dC}{dr} \right| + \left| \frac{c\alpha}{r} \right| \right)_{r=R}, \quad (7)$$

где R_0 — радиус зародыша новой фазы, R — текущий радиус новой фазы.

Предполагается, что внешний радиус клиновой дисклинации существенно превышает характерный размер выделения. Это позволяет рассматривать рост новой фазы в неограниченной матрице. Для клиновой дисклинации с положительной дилатацией при наличии примесей замещения большого атомного радиуса ($\alpha = -1$) задача (7) принимает более простой вид

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2};$$

$$C(R, t) = C_2, \quad C(r, 0) = C_0 \quad (R \geq R_0), \quad C(\infty, t) = C_0,$$

$$(C_1 - C_2) \frac{dR}{dt} = D \left(\frac{dC}{dr} + \frac{c}{r} \right)_{r=R}. \quad (8)$$

Если процесс образования новой фазы лимитируется диффузией атомов примеси, то изменение размера выделения подчиняется закону $R(t) = \beta \sqrt{Dt}$, где β — безразмерный параметр задачи. Его значение находится из уравнения массового баланса на межфазной границе. В приближении "неподвижной межфазной границы" из уравнения массового баланса получим квадратное уравнение для определения параметра β

$$\beta^2 - \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{C_2 - C_0}{C_1 - C_2} \right| - \left| \frac{2C_2}{C_1 - C_2} \right| = 0. \quad (9)$$

Другие приближения (например, введение новой переменной $r/2\sqrt{Dt}$) не приведут к изменению качественной картины роста новой фазы, а сведутся лишь к усложнению уравнения для определения параметра β [4]. К тому же следует учитывать, что диффузионный рост выделения новой фазы также считается модельным приближением. В реальных системах фазовое превращение определяется конкуренцией двух процессов: диффузионным подводом атомов примеси и их поглощением на межфазной границе. В зависимости от превалирования того или иного процесса кинетика роста выделения меняется от $\sim \sqrt{t}$ до $\sim t$. Принятое приближение соответствует случаю, когда на межфазной границе происходит мгновенное поглощение атомов примеси и, таким образом, лимитирующей стадией роста новой фазы считается диффузионный подвод атомов примеси. Если

в задаче (7) положить $\alpha = 0$, то при неизменных начальном и граничных условиях получим

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r},$$

$$C(R, t) = C_2, \quad C(r, 0) = C_0 \quad (r \geq R_0), \quad C(\infty, t) = C_0,$$

$$(C_1 - C_2) \frac{dR}{dt} = D \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R}. \quad (10)$$

Данная постановка задачи предполагает, что рост выделения новой фазы происходит только за счет градиента концентрации атомов примеси. Из уравнения массового баланса на межфазной границе получим трансцендентное уравнение для определения параметра β_1 , характеризующего кинетику роста новой фазы согласно выражению $\beta_1 \sqrt{Dt}$ [5]

$$\beta_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{C_2 - C_0}{C_1 - C_2} \right| \frac{K_1(\beta_1 \sqrt{\pi}/2)}{K_0(\beta_1 \sqrt{\pi}/2)}, \quad (11)$$

где $K_0(x)$ и $K_1(x)$ — модифицированные функции Бесселя второго рода нулевого и первого порядков соответственно.

Решение уравнений (9) и (11) позволяет выявить вклад поля напряжений клиновой дисклинации в кинетику процесса роста новой фазы. Не нарушая общности, примем $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ (ат), $C_2 = 10^{-4}$ (ат), $C_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ (ат). Теперь для определения β и β_1 имеем

$$\beta^2 - \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} - 1 = 0, \quad \beta_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{K_1(\beta_1 \sqrt{\pi}/2)}{K_0(\beta_1 \sqrt{\pi}/2)}. \quad (12)$$

Поскольку $K_1(x)/K_0(x) > 1$, то $\beta_1 > 1/\sqrt{\pi}$. С другой стороны, из $\beta = 1/\beta + 1/\sqrt{\pi}$ следует $\beta > 1/\sqrt{\pi}$. Поэтому без численного анализа соотношений (12) получить ожидаемое неравенство $\beta > \beta_1$ не представляется возможным. Численное решение уравнений (12) дает $\beta = 1.3$, $\beta_1 = 0.8$. Для этих значений кинетика роста выделений новой фазы описывается соотношениями

$$R(t) - R_0 = 1.3\sqrt{Dt}, \quad R(t) - R_0 = 0.8\sqrt{Dt}. \quad (13)$$

Видно, что поле напряжений клиновой дисклинации (модель тройного стыка деформационных границ) существенно ускоряет рост новой фазы. Использование иных значений граничных концентраций атомов примеси сведется лишь к уточнению численных значений параметров β и β_1 . Кинетика роста новой фазы в окрестности клиновой дисклинации с отрицательной дилатацией при наличии примесей замещения малого атомного радиуса описывается аналогичными математическими соотношениями.

Итак, при больших пластических деформациях сплава происходит распад твердого раствора из примесей замещения. Такой распад в значительной мере обусловлен появлением большого числа тройных стыков деформационных границ при формировании ячеистой структуры. Эти структурные дефекты, моделируемые

клиновыми дисклинациями, заметно выделяются среди остальных несовершенств кристалла, поскольку обладают сильными полями напряжений. Действительно, сравнительный анализ показывает, что клиновья дисклинация ($\sigma_{II} \sim \ln(r/R)$, $N(t) \sim t$) является наиболее мощным структурным дефектом; далее следуют вершина микротрещины ($\sigma_{II} \sim 1/\sqrt{r}$, $N(t) \sim t^{4/5}$) и краевая дислокация ($\sigma_{II} \sim 1/r$, $N(t) \sim t^{2/3}$), где σ_{II} — след тензора нормальных напряжений, $N(t)$ — временной закон формирования примесных атмосфер [6]. Поэтому быстрее всего примесные атмосферы и выделения новой фазы образуются именно в окрестности тройных стыков деформационных границ. При больших пластических деформациях число таких несовершенств возрастает из-за формирования ячеистой структуры с малым характерным размером ячеек.

Список литературы

- [1] Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975. 315 с.
- [2] Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- [3] Власов Н.М., Зазноба В.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 1. С. 64–67.
- [4] Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981. 295 с.
- [5] Власов Н.М., Зазноба В.А. // ДАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 472–474.
- [6] Любов Б.Я., Власов Н.М. // ФММ. 1979. Т. 47. Вып. 1. С. 140–157.