

На правах рукописи

ГРЕБЕНЬКОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ И МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2007

Работа выполнена в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Евстигнеев В.В.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Попов В.А.

кандидат физико-математических наук,
профессор Голубь П.Д.

Ведущая организация: Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится “__” мая 2007 г. в __ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.004.04 в Алтайском государственном
техническом университете по адресу: 656038, Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского
государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан “__” апреля 2007 г.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организации,
просим присылать в 2-х экз. на адрес университета.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Романенко В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и состояние проблемы. Прогресс современной промышленности не возможен без разработки новых перспективных материалов. В то же время следует признать, что ресурс традиционных методов химической модификации (легирования), методов механической, термической и термомеханической обработки, за счет которых достигалось значительное улучшение свойств материалов в прошлом, к настоящему времени в значительной степени исчерпан. Как было строго установлено, структуру материала можно изменять в гораздо более широких пределах в процессе обработки в более далеких от равновесия условиях. Основным этапом такой обработки является переведение материала в возбужденное состояние путем экстремальных воздействий (плавление, испарение, высокое давление, облучение, интенсивная деформация или др.) с последующей фиксацией некоторого метастабильного состояния. Последнее является условием получения уникальной структуры и свойств материала путем дальнейшей термической или другой обработки. Материалы, полученные таким путем, обладают улучшенными физическими и механическими характеристиками по сравнению с традиционными материалами, полученными в процессе затвердевания в слитке.

Облучение и интенсивная пластическая деформация являются экстремальными способами воздействия на вещество. Общим для этих процессов является введение в металлическую систему значительных порций энергии. Однако, процесс диссипации этой дополнительной энергии приводит к различным результатам. В случае облучения характерным является увеличение склонности материала к расслоению, к появлению выделений в той области, где они в равновесной ситуации не наблюдаются. В случае же интенсивной пластической деформации, наоборот, синтезируются твердые растворы, которые другими способами получить невозможно. Феноменологическая теория, претендующая на адекватное описание поведения металлических систем при экстремальных воздействиях, должна показать причину различия в результатах воздействия облучения и механоактивации.

Цель работы – построение феноменологической теории стабильности бинарного твердого раствора при облучении и интенсивной пластической деформации.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

– получение выражения для потока атомов одного сорта в бинарной системе, вызываемого градиентом химического потенциала (проверка на примере системы Pb+Sn);

– проведение оценочных расчетов образования выделений в ненасыщенных твердых растворах при облучении на примере систем Zn+Al, Ni+Si;

– проведение оценочных расчетов образования твердых растворов из «несмешиваемых обычными способами» компонентов при интенсивной пластической деформации на примере систем Fe+Cu, Ti+Al;

– разработка феноменологической теории разрушения нанокристаллических зерен.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

– получены выражения для потоков атомов бинарного сплава, вызванных градиентами химических потенциалов с учетом плотности энергии межатомных связей, плотности упругой энергии;

– анализом выражений для атомных потоков при облучении бинарного сплава показана возможность расслоения ненасыщенных твердых растворов, смещения температурных границ расслоения;

– получено удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными фактами для облученных ненасыщенных растворов Zn+Al и Ni+Si;

– анализом выражений для атомных потоков в случае интенсивной пластической деформации показана возможность образования однородных твердых растворов, которые другими способами получены быть не могут;

– получено удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными фактами для механического синтеза растворов Fe+Cu и Ti+Al;

– предложен механизм потери стабильности нанокристаллического зерна, объясняющий появление аморфных фаз при облучении.

Научно-практическая значимость работы. Полученные результаты являются основой для выработки рекомендаций по созданию металлических материалов с заранее заданными свойствами. Результаты могут быть полезны специалистам, занимающимся проблемами радиационного материаловедения и механоактивированного синтеза.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Фазовые превращения при облучении сплавов (появление выделений в ненасыщенных твердых растворах, смещение температурных границ расслоения) объясняются в рамках линейной термодина-

мики, как результат восходящей диффузии атомов одного сорта под действием сил, вызываемых облучением.

2. Фазовые превращения при механоактивации сплавов (образование «пересыщенных» твердых растворов, синтез однородных растворов из «несмешиваемых другими способами компонент») объясняются в рамках линейной термодинамики, как результат обычной диффузии атомов под действием сил, вызываемых механоактивацией.

3. Перемешивание элементов, образование аморфных фаз при механоактивации объясняются механизмом потери стабильности нанокристаллического зерна, заключающемся в лавинообразном разогреве зерна, его плавлении и резком охлаждении.

Апробация работы и публикации. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях:

– VII Международная школа-семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование", Усть-Каменогорск, Казахстан, 25-29 июня 2003 г.;

– III Семинар вузов Сибири и Дальнего Востока по "Теплофизике и теплоэнергетике", Барнаул, 18-20 сентября 2003 г.;

– Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации", Новосибирск, 4-7 декабря 2003 г.;

– IV Международная конференция "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах", Томск, 12-19 августа 2004 г.;

– Международная конференция "Новые перспективные материалы и технологии их получения", Волгоград, 20-23 сентября 2004 г.;

– Девятая международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах", Кемерово, 22-25 сентября 2004 г.;

– III Российская научно-техническая конференция "Физические свойства металлов и сплавов", Екатеринбург, 17-18 ноября 2005 г.;

– 2nd International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials, September 10-15, 2006, Tomsk, Russia;

– Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения", Красноярск, 28-29 сентября 2006 г.;

– 9 Международная научная конференция "Физика твердого тела", Караганда, 5-7 октября 2006 г.

Основные результаты опубликованы в 17 работах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунка, 4 таблицы, библиографический список из 121 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность, научная и практическая значимость проблемы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, изложены основные выносимые на защиту положения. Приведена краткая характеристика работы.

Первая глава посвящена описанию процессов, происходящих при радиационном воздействии и интенсивной пластической деформации металлических систем. Проведен обзор математических моделей, предлагаемых для описания изменения стабильности твердого раствора при радиационном воздействии и интенсивной пластической деформации. Установлено, что такие различные способы воздействия на вещество имеют много общего. В частности они вызывают изменение стабильности раствора. Но результат воздействия в том и другом случае оказывается существенно различным. Теория, претендующая на описание физических превращений в сплавах при различных внешних воздействиях, должна быть единой, но, в то же время, должна быть способной объяснить существующие экспериментальные результаты.

Во второй главе получены уравнения для потоков атомов каждого сорта с учетом конфигурационной энтропии, плотности энергии межатомных связей, а также плотности упругой энергии.

Последовательность описания неравновесных процессов в металлических системах в данной работе заключалась во введении локальных плотностей термодинамических характеристик и установлении связей их с потоками. Локальная плотность энергии Гиббса G определяется:

$$G = U - TS + PV. \quad (1)$$

Химические потенциалы частиц (квазичастиц) различного сорта определяются:

$$\mu_{xk} = \mu_0 + \frac{dG}{dn_k}, \quad (2)$$

где n_k – локальная концентрация частиц (квазичастиц) сорта k .

Потоки частиц определенного сорта определяются градиентами химического потенциала:

$$J_k = -\frac{D_k \cdot n_v \cdot n_k}{n_0 \cdot kT} \cdot \text{grad } \mu_{xk}. \quad (3)$$

Считая колебательную составляющую энтропии слабо меняющейся, если процессы происходят при постоянной температуре, вычисляем только конфигурационную составляющую. Так как конечной целью является получение выражений для потоков атомов, то наряду со стандартным статистическим методом может быть использован метод трех плоскостей.

В общем случае уравнение для диффузионного потока атомов имеет вид

$$J_k = -\frac{D_k}{n_0} [n_v \cdot \text{grad}(n_k) - n_k \cdot \text{grad}(n_v)]. \quad (4)$$

Далее в качестве примера рассматривается описание условий расщепления в изначально однородном сплаве АВ стехиометрического состава. Полученные результаты легко обобщаются на любую неоднородную в начальном состоянии металлическую систему. Предполагаем, что в исходном (метастабильном) состоянии сплав АВ не является упорядоченным на макроскопическом уровне. Тогда могут быть вычислены концентрации межатомных связей различного типа – n_{aa} ; n_{bb} ; n_{ab} . Для простоты не учитывается тот факт, что энергия межатомной связи зависит не только от природы взаимодействующих атомов, но и от их взаимного расположения в кристаллической решетке. В ситуации конкретного типа решетки могут быть проведены соответствующие усреднения и введены необходимые поправки. Дополнительное упрощение дает учет только парных взаимодействий выбранного атома с ближайшими соседями. Здесь также возможны уточнения, вносимые в предлагаемую модель. Тогда часть энергии Гиббса ΔG , определяемая плотностью энергии межатомных связей, может быть выражена в виде

$$\Delta G = -n [\varepsilon_{aa}\gamma_a^2 + \varepsilon_{bb}\gamma_b^2 + \varepsilon_{ab}\gamma_a\gamma_b]; \quad (5)$$

здесь n – общая концентрация межатомных связей; n_0 – концентрация узлов кристаллической решетки; z – координационное число; ε_{aa} ; ε_{bb} ; ε_{ab} – средние энергии соответствующих межатомных связей; $\gamma_a = n_a/n_0$; $\gamma_b = n_b/n_0$;

Для бинарного сплава замещения без учета вклада концентрации вакансий имеем: $\gamma_b = 1 - \gamma_a$. Доля, вносимая в химический потенциал атомов сорта А и связанная с энергией межатомных связей, определяется:

$$\Delta\mu_{xa} = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_a} = -\frac{z}{n_0} [(\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb} - 2\varepsilon_{ab})n_a + (\varepsilon_{ab} - \varepsilon_{bb})n_0]. \quad (6)$$

В выражении (6) второе слагаемое в правой части не зависит от локального элементного состава сплава. Обозначив $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb} - 2\varepsilon_{ab}$, можем записать вклад энергии межатомных связей в значение химического потенциала атомов сорта А:

$$\Delta\mu'_{xa} = -\frac{z \cdot \Delta\varepsilon}{n_0} n_a. \quad (7)$$

Химический потенциал атомов сорта А с учетом парных взаимодействий может быть записан в виде:

$$\mu_{xa} = \mu_{x0a} + kT \ln \frac{n_a}{n_0} - \frac{z\Delta\varepsilon}{n_0} n_a + \frac{\sigma}{n_0}; \quad (8)$$

здесь σ – внутренние напряжения, обусловленные как внешними воздействиями, так и процессами структурно-фазовых превращений.

Диффузионный поток атомов сорта А, вызванный градиентом химического потенциала, определяется:

$$J_a = -D_a \frac{n_a}{kT} \text{grad } \mu_{xa} = -D_a \left(1 - \frac{z\Delta\varepsilon n_a}{n_0 kT} \right) \text{grad } n_a - \frac{D_a n_a}{kT n_0} \text{grad } \sigma. \quad (9)$$

Пренебрегая в уравнении (9) потоком атомов, вызываемым градиентом внутренних упругих напряжений, можно видеть, что при выполнении условия

$$1 - \frac{z\Delta\varepsilon n_a}{n_0 kT} < 0, \quad \Delta\varepsilon > 0 \quad (10)$$

возникает процесс восходящей диффузии атомов сорта А. Это означает, что флуктуация концентрации атомов А начинает расти и, в конечном счете, превращается в выделение атомов сорта А. Аналогичные рассуждения справедливы и для потока атомов сорта В. Условие

$$z\Delta\varepsilon \frac{n_a}{n_0} > kT \quad (11)$$

означает превышение энергии, направленной на осуществление расслоения, над энергией теплового движения. Важным является тот факт, что стремление металлической системы к расслоению изменяет величину действующего коэффициента диффузии D_a . Действительно, введение в выражение для химического потенциала (8) дополнительного члена может быть интерпретировано как возникновение некоторого дополнительного напряжения. Повышение скорости миграции атомов

при расслоении является характерным свойством, наблюдаемым экспериментально.

Уравнение непрерывности для атомов сорта А записывается в виде:

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = D_a \left[1 - \frac{z\Delta\varepsilon n_a}{n_0 kT} \right] \nabla^2 n_a - D_a \left(\frac{z\Delta\varepsilon}{n_0 kT} \right)^2 n_a (\nabla n_a)^2. \quad (12)$$

Для оценки пространственного масштаба расслоения рассматривается поведение малой флуктуации концентрации атомов сорта А:

$$n_a = n_{a0} + \delta n_a \exp[i(\omega t + \chi x)]. \quad (13)$$

Здесь δn_a – амплитуда флуктуации; ω и χ – характеризуют временные и пространственные характеристики динамики развития флуктуации.

В результате получен размер пространственного масштаба расслоения

$$\lambda = \frac{4\pi^2 D_0 \left[\frac{\alpha}{kT} - 1 \right] \exp \left[-\frac{E_m - \alpha}{kT} \right]}{V}, \quad (14)$$

где $\alpha = z\Delta\varepsilon n_{a0}/n_0$; V – скорость продольного звука.

Для того, чтобы показать действенность предлагаемой модели взяты результаты расслоения сплава Pb-6,5%Sn, полученные Каном в 1959 году. Интерес к этим результатам оправдан тем, что достаточно малые изменения температуры приводят к значительным изменениям пространственного масштаба расслоения.

Полученные экспериментальные результаты, могут быть объяснены с позиции представляемой теории при принятии следующих параметров: $E_m = 0,35$ эВ; $\alpha = 0,3$ эВ; $\Delta\varepsilon = 0,05$ эВ. Скорость продольного звука принята равной $2 \cdot 10^3$ м/с.

Третья глава посвящена описанию стабильности бинарного твердого раствора при облучении. Рассматриваемая в работе модель базируется на положении о том, что высокоэнергетическое облучение вызывает, прежде всего, значительное возрастание концентрации вакансий. В таком случае необходим учет не только изменения энергии межатомных связей, но и влияние упругих растягивающих напряжений. Кроме того, в уравнении для независимого потока атомов одного сорта (энтропийная составляющая) не следует пренебрегать слагаемым с градиентом концентрации вакансий.

Если в металлической системе имеются избыточные вакансии с концентрацией n_v , то общее число оборванных связей в принятой модели оказывается равным zn_v . Здесь не учитывается возможное сущест-

ование бивакансий. Для определения вклада энергии разорванных связей необходимо знать, связи какого типа были разорваны при образовании вакансии. Можно допустить, что при квазиравновесном состоянии вероятности разрыва тех или иных связей подчиняются распределению Больцмана. В этом случае выражение (7) принимает вид:

$$\Delta\mu_{xa} = -\frac{z n_a}{n_0} \left(\Delta\varepsilon - \frac{\beta n_v}{n_0} \cdot \Delta\varepsilon' \right); \quad (15)$$

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon_{aa} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{aa}}{kT}\right) + \varepsilon_{bb} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bb}}{kT}\right) - 2\varepsilon_{ab} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ab}}{kT}\right).$$

Здесь β – нормировочный множитель.

Для бинарного сплава трехкомпонентная система (атомы сортов А и В + вакансии) при расчете конфигурационной энтропии может быть разбита на две подсистемы, каждая из которых включает атомы одного сорта и некоторую долю вакансий. Предполагаем, что в подсистему входят вакансии с концентрацией, пропорциональной концентрации атомов.

$$n_v = n_{va} + n_{vb} = \frac{n_a}{n_0} \cdot n_v + \frac{n_b}{n_0} \cdot n_v. \quad (16)$$

Далее рассматриваем подсистему $n_a + n_{va}$. Внутри подсистемы атомы и вакансии обмениваются местами. Химический потенциал атомов сорта А равен:

$$\mu_{xa} = kT[\ln n_a + \ln n_{va} - \ln(n_a + n_{va})] + \frac{z \cdot n_a}{n_0} \left(\Delta\varepsilon - \frac{\beta \cdot n_v}{n_0} \cdot \Delta\varepsilon' \right) - B \cdot \Omega \cdot n_v. \quad (17)$$

Представляется целесообразным выявление сути физических процессов, связанных с отдельными слагаемыми. Вполне понятен вклад слагаемых с $\Delta\varepsilon'$. Речь идет о разрыве межатомных связей при образовании вакансий и, связанном с этим снижением энергии межатомных связей. Проведенные расчеты показывают, что слагаемое с $\Delta\varepsilon'$ незначительно и в дальнейшем не учитывается.

Для дальнейшего анализа пренебрегаем возникновением упругих растягивающих напряжений и рассматриваем влияние энергии межатомных связей. Тогда, с учетом взаимной диффузии, поток атомов сорта А имеет вид:

$$J'_a = -\tilde{D} \frac{n_v}{n_0} \left(1 + \frac{D_a + D_b}{\tilde{D}} \cdot \frac{z n_a n_b \Delta\varepsilon}{n_0^2 kT} \right) \nabla n_a. \quad (18)$$

Здесь $\tilde{D} = (D_a n_b + D_b n_a) / n_0$. Анализ уравнения (18) показывает, что влияние энергии межатомных связей связано с существованием двух физических эффектов. Во-первых, при равенстве коэффициентов диффузии атомов различного сорта, эффективный коэффициент диффузии увеличивается или уменьшается в зависимости от знака энергии смешения $\Delta\varepsilon$. Второй физический эффект заключается в том, что при различных коэффициентах диффузии атомов различного сорта условие стабильности твердого раствора в значительной степени зависит от отношения $(D_a + D_b) / \tilde{D}$.

Для выявления физической сути вклада в условие стабильности твердого раствора упругих растягивающих напряжений, создаваемых вакансиями, следует пренебречь слагаемыми, связанными с энергией межатомных связей. В этом случае поток атомов сорта А

$$J'_a = -\frac{n_v}{n_0} \tilde{D} \left[1 - \frac{n_a n_b}{n_0^2} \cdot \frac{D_a + D_b}{\tilde{D}} \left(1 - \frac{\sigma\Omega}{kT} \right) \right] \nabla n_a. \quad (19)$$

Вклад в условие стабильности твердого раствора упругих напряжений зависит от знака напряжений (растягивающие или сжимающие).

Суммируя результаты, полученные выше, поток атомов определенного сорта может быть записан в виде:

$$J'_a = -\tilde{D} \frac{n_v}{n_0} \left[1 - \frac{D_a + D_b}{\tilde{D}} \cdot \frac{n_a n_b}{n_0^2} \left(1 - \frac{\sigma\Omega}{kT} \right) + \frac{D_a + D_b}{\tilde{D}} \cdot \frac{z n_a n_b}{n_0^2} \Delta\varepsilon \right] \nabla n_a. \quad (20)$$

Стабильность твердого раствора при облучении нарушается вследствие возникновения в системе восходящей диффузии. Это соответствует отрицательному значению эффективного коэффициента диффузии. Следовательно, условие нарушения стабильности твердого раствора имеет вид:

$$\frac{D_a + D_b}{\tilde{D}} \cdot \frac{n_a n_b}{n_0 n_v} \left(1 - \frac{\sigma\Omega}{kT} \right) - \frac{D_a + D_b}{\tilde{D}} \cdot \frac{z n_a n_b}{n_0^2} \Delta\varepsilon > 1 \quad (21)$$

В условие стабильности входят соотношения между коэффициентами диффузии. Для однородного твердого раствора (общая кристаллическая решетка) коэффициенты диффузии различных компонентов имеют много общего. В простейшем аналитическом приближении коэффициент диффузии зависит от постоянной решетки, частоты колебаний атомов и энергии миграции. Для оценочных расчетов принято, что коэффициенты диффузии различных атомов сплава отличаются энергиями миграции. Тогда:

$$\frac{D_a \pm D_b}{\tilde{D}} = \frac{1 \pm \exp\left[\frac{(E_b - E_a)}{kT}\right]}{n_b + n_a \exp\left[\frac{(E_b - E_a)}{kT}\right]} \quad (22)$$

Оценочные расчеты по изменению температурных границ расчленения при облучении проведены для различных металлических бинарных систем. Получено хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Результаты оценочных расчетов потери стабильности твердого раствора Al + Zn без облучения представлены на рис. 1, а при облучении – на рис. 2. Здесь по оси ординат отложена функция, представляющая собой зависящий от температуры множитель эффективного коэффициента диффузии в уравнениях соответственно (18) и (20).

Справочные данные, используемые при расчетах:
 $\Delta E_m = E_{Al} - E_{Zn} = 0,4$ эВ; $E_f = 0,5$ эВ; $z\Delta\varepsilon = 0,6$ эВ.

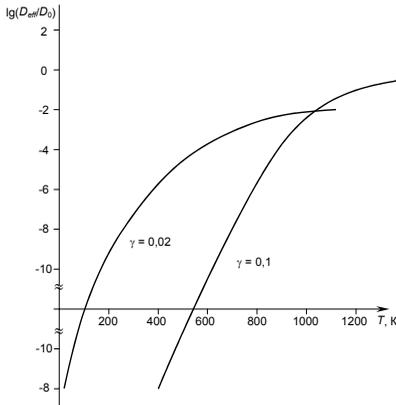


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии от температуры.

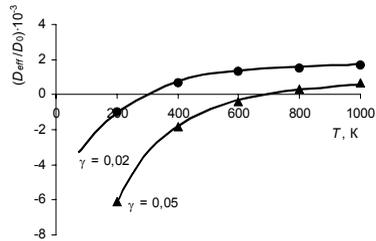


Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента диффузии от температуры при облучении.

Для оценочных расчетов использовались экспериментальные результаты, полученные при облучении сплава потоками электронов с энергией 1 МэВ. Плотности потока электронов составляли $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Совпадение с экспериментальными результатами достигается при значениях упругих растягивающих напряжений $4,8 \cdot 10^8$ Па и $8,6 \cdot 10^8$ Па. Полученные значения упругих напряжений позволяют рассчитать концентрации избыточных вакансий. Справочные данные, используемые при расчете: модуль Юнга

$E = 60$ ГПа; коэффициент Пуассона $\sigma = 0,356$; константы Ламе $\lambda = 59$ ГПа, $\mu = 23,8$ ГПа; постоянная Эшелби $\nu = 1,42$.

Рассчитанные значения относительных концентраций избыточных вакансий равны $2,4 \cdot 10^{-3}$ и $4,3 \cdot 10^{-3}$.

Четвертая глава посвящена описанию стабильности твердого раствора при интенсивной пластической деформации. Важный шаг при решении поставленной задачи – разработка модели вещества, получаемого путем интенсивной пластической деформации. Созданная модель базируется на следующих основных положениях:

1. Длительная, интенсивная пластическая деформация приводит к уменьшению размера кристаллического зерна. Однако, это уменьшение имеет предел в несколько нанометров. Дальнейшая деформация сопровождается зернограницным вращением без изменения размеров зерен.

2. Кристаллическое зерно малых размеров оказывается сжатым силами поверхностного натяжения.

3. В среде, окружающей кристаллическое зерно размером в несколько нанометров, создается макроскопическое поле упругих растягивающих напряжений.

Пусть в однородной изотропной металлической матрице имеется сферическое включение (зерно) радиусом x . Поместим начало сферической системы координат в центре включения. Используем уравнения равновесия теории упругости с граничными условиями

$$\sigma_{rr1}(\infty) = 0; \quad \sigma_{rr2}(x) - \sigma_{rr1}(x) = \frac{2\alpha}{x}; \quad U_{r1}(x) = U_{r2}(x). \quad (23)$$

Здесь U_r – радиальные смещения, σ_{rr} – радиальная компонента тензора упругих напряжений, α – коэффициент поверхностного натяжения. Индекс 1 относится к области вне включения ($r > x$), а 2 к области внутри включения ($r < x$).

Полагаем в первом приближении равенство модулей упругости $E_1 = E_2 = E$. С учетом граничных условий выражения для упругих деформаций и напряжений принимают вид:

$$\begin{aligned} u_{rr1} &= -\frac{4\alpha x^2(1+\sigma)(1-2\sigma)}{3E(1-\sigma)} \cdot \frac{1}{r^3}; & \sigma_{rr1} &= -\frac{4\alpha x^2(1-2\sigma)}{3(1-\sigma)} \cdot \frac{1}{r^3}; \\ u_{rr2} &= \frac{2\alpha(1+\sigma)(1-2\sigma)}{3E(1-\sigma)}; & \sigma_{rr2} &= \frac{2\alpha(1+\sigma)}{3x(1-\sigma)}. \end{aligned} \quad (24)$$

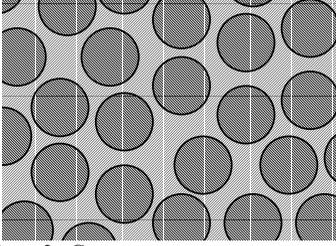


Рис. 3. Структура материала, подвергнутого механоактивации.

До сих пор предполагалось наличие одного кристаллического зерна нанометрового размера в безграничной среде. При наличии концентрации n_3 (рис. 3) наноразмерных зерен считаем их приблизительно однородно распределенными по объему сферического образца. В зависимости от коэффициента ξ , определяемого граничными условиями на внешней поверхности образца, радиальные компоненты тензоров деформаций и упругих напряжений принимают вид:

$$u_{rr} = -\frac{8\pi\alpha x^2 n_3 (1+\sigma)(1-2\sigma)}{9E(1-\sigma)} \left(1 + \frac{16}{3}\pi\xi r^3\right);$$

$$\sigma_{rr} = -\frac{8\pi\alpha x^2 n_3}{9(1-\sigma)} \left[(1+\sigma) + \frac{8}{3}\pi(2-\sigma)\xi r^3 \right].$$
(25)

Проведенные оценки показывают, что значения радиальных и касательных напряжений различаются не более чем на 20%. Следовательно, можно считать состояние материала после механоактивации состоянием вещества, подвергнутого всестороннему растяжению.

Учитывая, что концентрация вакансий (термическая) существенно зависит от величины упругих напряжений, можно записать (4) для независимых потоков атомов сорта А и В (для атомов сорта В все уравнения аналогичны)

$$J_a = -\frac{D_a}{n_0} (n_{va} \nabla n_a - n_a \nabla n_v) = -\frac{D_a n_{va}}{n_0} \left[\nabla n_a + n_a \left(\frac{\Omega_a}{kT} \right) \nabla \sigma \right].$$
(26)

В первом приближении можно считать коэффициент поверхностного натяжения зависящим от разности в плотности межатомных связей на границе зерна. Так вблизи поверхности зерна, состоящего из атомов сорта А:

$$\nabla \sigma = -\nabla \left(\frac{2\alpha_{0a}}{x} \cdot \frac{n_v}{n_0} \right) \approx \frac{2\alpha_{0a}}{n_0 x} \nabla n_a.$$
(27)

Здесь α_{0a} – коэффициент поверхностного натяжения на свободной поверхности металла А, x – радиус зерна. Подставляя (27) в (26) и учитывая взаимную диффузию, получим:

$$J'_a = -\frac{n_a n_b n_v}{n_0^3} \left[(D_a + D_b) \frac{z\Delta\varepsilon}{kT} + (D_a n_a) \frac{2\alpha_{0a}\Omega_a}{n_0 x kT} \right] \nabla n_a. \quad (28)$$

Условиями механического синтеза при интенсивной пластической деформации являются:

$$\left[(D_a + D_b) \frac{z\Delta\varepsilon}{kT} + (D_a n_a) \frac{2\alpha_{0a}\Omega_a}{n_0 x kT} \right] \geq 0 \quad \text{или} \quad \frac{2n_a \alpha_{0a} \Omega_a}{n_0 x} \geq \left(1 + \frac{D_b}{D_a} \right) z |\Delta\varepsilon| \quad (29)$$

$$\text{или для } D_a \approx D_b \quad x \leq \frac{n_a \alpha_{0a} \Omega_a}{n_0 z |\Delta\varepsilon|}.$$

Таким образом, суть предложенного подхода заключается в том, что заранее предполагается существование однородного твердого раствора. Далее записываются диффузионные потоки атомов, вызванные градиентами химических потенциалов. Для анализа важен знак эффективного коэффициента диффузии. Если этот знак положителен (обычная, направленная диффузия (29)), то твердый раствор является стабильным и имеется термодинамическая движущая сила процесса механосинтеза. Если в некоторой температурной области знак эффективно-го коэффициента диффузии отрицателен (восходящая диффузия), то неминуемо расслоение, и такой твердый раствор не существует.

Оценочные расчеты по изменению температурных границ расслоения при механоактивации проведены для различных металлических бинарных систем. В качестве примера ниже рассчитан гипотетический твердый раствор 10ат% железа в меди. Для расчетов использовалось уравнение для потока атомов (28).

Условие стабильности гипотетического твердого раствора (условие результативности процесса механического синтеза) имеет вид:

$$\frac{kT}{|z\Delta\varepsilon| - \sigma\Omega} \geq \frac{D_a + D_b}{\tilde{D}} \gamma_a \gamma_b \quad \text{или} \quad \frac{kT}{|z\Delta\varepsilon| - \sigma\Omega} \geq \frac{1 + \exp(-\Delta E_m)}{\gamma_{Cu} + \gamma_{Fe} \exp(-\Delta E_m)} \gamma_{Cu} \gamma_{Fe}, \quad (30)$$

$\Delta E_m = E_{Cu} - E_{Fe} = 0,23$ эВ – разность энергий миграции. $|z\Delta\varepsilon| = 0,21$ эВ.

На первом этапе оценочного расчета анализировалась ситуация с предельной концентрацией растворенных атомов железа в меди при механоактивации $\gamma_{Fe \max} = 0,25$. Принимая температуру среды $T = 400$ К, получаем условие: $(\sigma\Omega)_{\max} = 0,04$ эВ или $\sigma_{\max} = 5,4 \cdot 10^8$ Па. Упругие напряжения, согласно принятой модели, определяются поверхностным натяжением:

$$\sigma_{rr2} = \frac{2\alpha(1+\sigma)}{3x(1-\sigma)}. \quad (31)$$

Упругие сжимающие напряжения внутри зерна, определяемые формулой (31), позволяют оценить величину коэффициента поверхностного натяжения. Для $\sigma = 0,337$ (коэффициент Пуассона для меди) и $x = 4,5$ нм, получаем $\alpha_{\max} = 0,18$ Дж/м². Это значение реально, т.к. составляет около 10% энергии свободной границы.

Аналогичные оценки были получены для растворения титана в алюминии. В обычных условиях (без механоактивации) образования твердого раствора Ti-Al не наблюдается. К сожалению, предельная растворимость титана в алюминии экспериментально не определена.

В работе предложена феноменологическая теория распада нанокристаллического зерна, которая базируется на следующих положениях:

1. При достижении кристаллическим зерном некоторого стабильного, наименьшего размера вблизи границы зерна оказывается увеличенной концентрация структурных вакансий за счет зернограничного вращения. Вследствие большой кривизны поверхности зерна возникают силы поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение приводит к напряжениям всестороннего сжатия в зерне и к напряжениям растяжения за границей зерна.

2. Кристаллическое зерно малых размеров (несколько нм) является достаточно стабильным образованием, т.к. напряжения сжатия приводят, во-первых, к снижению концентрации дефектов внутри зерна, а, во-вторых, к значительному уменьшению коэффициентов диффузии.

3. При интенсивной пластической деформации вводимая в материал энергия аккумулируется в виде упругой энергии соседствующих на границе зерна полей сжатия и растяжения. Проведенные оценки показывают, что высвобождение упругой энергии, аккумулированной нанокристаллическим зерном, может поднять температуру зерна. Однако, этой энергии явно недостаточно для нагрева зерна до температуры плавления и, собственно для плавления.

4. Несмотря на относительную малость значения упругой энергии, аккумулированной нанокристаллическим зерном, эта энергия играет существенную роль в трансформации зерна. Действительно, под действием прямого столкновения шаров мельницы некоторая область обрабатываемого материала может оказаться расплавленной. Далее начинается охлаждение области. Скорости охлаждения не слишком велики, т.к. речь идет о макроскопической области. Одновременно с охлаждением всей макроскопической области идет процесс высвобождения энергии, аккумулированной нанокристаллическим зерном, если это зерно находится внутри области. Таким образом, зерно поддерживается в расплавленном состоянии, в то время как область, окружающая

зерно охлаждается. По окончании выделения упругой энергии, начинается охлаждение самого зерна. Здесь скорости охлаждения становятся очень высокими, вследствие малого объема зерна и сравнительно большой поверхности охлаждения.

5. Роль упругих напряжений, аккумулированных вблизи границы кристаллического зерна размером в несколько нм, сводится к поддержке перегретого состояния зерна.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Структурно-фазовые превращения бинарных сплавов при экстремальных внешних воздействиях могут быть объяснены в рамках линейной термодинамики. Потоки атомов определяются градиентами химического потенциала, зависящего от конфигурационной энтропии, энергии межатомных связей, упругих напряжений.

2. Смещение температурных границ расслоения в металлических системах при облучении вызывается действием растягивающих напряжений. Источником напряжений являются избыточные вакансии, созданные облучением.

3. Образование твердых растворов при интенсивной пластической деформации вызывается действием сжимающих напряжений. Источником напряжений является поверхностное натяжение, действующее на наноразмерное зерно.

4. В качестве механизма превращения при механосинтезе может быть принят предложенный в работе механизм распада нанокристаллического зерна.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Орлов, В.Л. Кинетика образования и роста радиационной поры / Орлов В.Л., Орлов А.В., Гребеньков А.А. // Тезисы VII Международной школы семинара "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах", г. Усть-Каменогорск, Казахстан, 2003. – С. 142–143.
2. Радиационная стойкость конструкционных материалов ядерно-энергетических установок / Евстигнеев В.В., Орлов В.Л., Орлов А.В., Гребеньков А.А., Аль-Самави А. Х. // Тезисы III Семинара вузов Сибири и Дальнего Востока по "Теплофизике и теплоэнергетике", г. Барнаул, 2003. – С. 18.
3. Аль-Самави, А.Х. Модель скопления радиационных пор / А.Х. Аль-Самави, А.А. Гребеньков // Тезисы всероссийской научной конференции молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации", г. Новосибирск, 2003. – С. 70–71.
4. Гребеньков, А.А. Температурная зависимость радиационного набухания / А.А. Гребеньков, А.Х. Аль-Самави // Там же. С 81–82.
5. Радиационная стойкость конструкционных материалов ядерно-энергетических установок / В.В. Евстигнеев, В.Л. Орлов, А.В. Орлов, А.Х. Аль-Самави, А.А. Гребеньков // Ползуновский вестник, 2004, вып.1. – С. 29–35.
6. Температурный интервал радиационного набухания / В.Л. Орлов, А.В. Орлов, А.Х. Аль-Самави, А.А. Гребеньков // Известия вузов. Серия "Физика", 2004, т.47, №6. – С. 27–30.
7. Радиационные эффекты в сплаве Ni-Si / В.Л. Орлов, А.В. Орлов, А.А. Гребеньков, Т.В. Луговой, Р.А. Некрасов // Труды IV международной конференции "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах", г. Томск, 2004. – С. 248–251.
8. Гребеньков, А.А. Интегральный эффект радиационного набухания / А.А. Гребеньков // Там же. С. 206–209.
9. Сегрегация и выделение новой фазы в бинарном сплаве с ГЦК-решеткой / Орлов А.В., Орлов В.Л., Гребеньков А.А., Луговой Т.В. // Труды международной конференции "Новые перспективные материалы и технологии их получения", г. Волгоград, 2004. – С. 107–109.
10. Влияние легирующих примесей на радиационное порообразование никеля / Орлов В.Л., Орлов А.В., Гребеньков А.А., Некрасов Р.А. // Там же. С. 109–110.
11. Радиационное набухание слаболегированных сплавов / В.Л. Орлов, А.В. Орлов, А.А. Гребеньков, Р.Ю. Некрасов // Доклады Девя-

той международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах", г. Кемерово, 2004. – Т. 2. С. 181–184.

12. Характерный масштаб макроскопического расслоения в металлической системе / Орлов В.Л., Орлов А.В., Луговой Т.В., Гребеньков А.А., Некрасов Р.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2005, №2. – С. 81–84.

13. Орлов, В.Л. Предел растворимости неравновесных вакансий в металле и радиационное порообразование / В.Л. Орлов, А.В. Орлов, А.А. Гребеньков // Тезисы докладов III Российской научно-технической конференции "Физические свойства металлов и сплавов", г. Екатеринбург, 2005. – С. 145.

14. Orlov, V.L. Model of Instability of Excess Vacancy System in Metals under Radiation / V.L. Orlov, A.V. Orlov, A.A. Greben'kov // Известия вузов. Серия "Физика", 2006, №10 (в приложении). – С. 367–370.

15. Нанокристаллическое состояние вещества / Орлов В.Л., Леонов Г.Н., Орлов А.В., Гребеньков А.А. // Труды всероссийской научно-технической конференции с международным участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение", г. Красноярск, 2006. – С. 28–31.

16. Орлов, В.Л. Механизм влияния облучения на структурно-фазовые превращения в сплавах / Орлов В.Л., Орлов А.В., Гребеньков А.А. // Тезисы 9-й международной конференции "Физика твердого тела", г. Караганда, 2006. – С. 184–185.

17. Орлов, В.Л. Модель механоактивированного состояния вещества / Орлов В.Л., Орлов А.В., Гребеньков А.А. // Там же. С. 186–187.