Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 5, с. 311 – 314 © 2017 г. 10 марта

О природе "двойного" предела текучести в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в условиях кручения под высоким давлением

А. М. Глезер[a,b], *Л. С. Метлов*[c,d], *Р. В. Сундеев*[e1)], *А. В. Шалимова*[b]

[a] *Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия*

[b] *ФГУП ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, 105005 Москва, Россия*

[c] *Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, 83114 Донецк, Украина*

[d] *Донецкий национальный университет, 83055 Донецк, Украина*

[e] *Московский технологический университет (МИРЭА), 119454 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 февраля 2017 г.

Экспериментально и теоретически проанализировано аномальное явление "двойного" предела текучести, связанного с фазовым переходом "кристалл $\Rightarrow$ аморфное состояние" в процессе кручения под высоким давлением в камере Бриджмена сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Получено удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

DOI: 10.7868/S0370274X17050113

Явление аморфизации под давлением было случайно открыто в 1972 г. при барической обработке до 6.5 ГПа при температурах до 650 К соединения $Gd_2(MoO_4)_3$ [1]. Первоначальная идея эксперимента заключалась в том, чтобы под высоким давлением превратить метастабильную β'-фазу в более плотную стабильную α-фазу, однако вместо этого материал начал аморфизироваться. В 1995 г. уже вполне осознано для проверки закономерностей явления аморфизации были проведены эксперименты на более широком наборе соединений: ($Gd_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$, $TbGd(MoO_4)_3$) [2]. Было предложено несколько моделей, объясняющих данное явления [3, 4], в том числе и дислокационный механизм [5, 6]. Очевидно, что в условиях негидростатичности, например, с использованием дополнительно больших сдвиговых деформаций, которые в литературе принято называть мегапластическими деформациями (МПД) [7], тенденция к аморфизации может только усиливаться. В последнее время большое внимание исследователей привлекает явление деформационной аморфизации, наблюдаемое в многокомпонентных металлических системах при различных механических воздействиях [8–11].

В работе [12] была экспериментально исследована аморфизация поликристаллического сплава с эффектом памяти формы $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при кручении под высоким давлением в наковальнях Бриджмена. Электронно-микроскопическим методом в режиме прямого разрешения атомной структуры было показано, что выделение аморфной фазы по мере роста величины МПД начинается на границах деформационных фрагментов и мартенситных кристаллов в результате реализации зернограничного проскальзывания. В процессе дальнейшей деформации толщина аморфного "зернограничного каркаса" плавно увеличивается. Далее он трансформируется в массивную аморфную фазу, занимающую все больший относительный объем. На заключительной стадии перехода "кристалл $\Rightarrow$ аморфное состояние" кристаллиты приобретают "островковую" структуру с размером нанокристаллов до 4–5 нм.

В данной статье будут кратко изложены экспериментальные результаты аномального поведения деформирующего напряжения в процессе фазового перехода "кристалл $\Rightarrow$ аморфное состояние" при МПД сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Этот фазовый переход был реализован при комнатной температуре в камере Бриджмена и при давлении 6 ГПа и варьировании числа полных оборотов подвижной наковальни (n) и ее постоянной скорости вращения 0.67 об/мин. Далее будет приведена теоретическая интерпретация обнаруженной аномалии.

Исходное состояние сплава до деформации было как аморфным (закалка из расплава), так и кристаллическим (отжиг аморфного сплава по режиму 500 °С–0.5 ч.). На рис. 1 показаны кривые непрерывного изменения напряжения сдвига $\sigma(n)$ в хо-

1) e-mail: sundeev55@yandex.ru

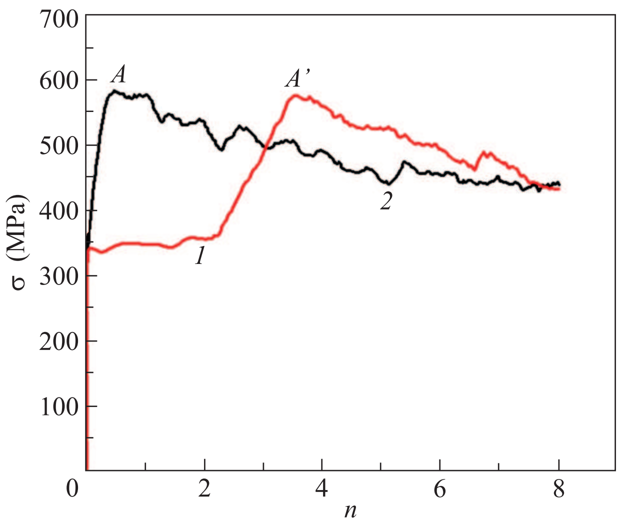

Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости $\sigma(n)$ сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при МПД: *1* – исходно кристаллическое и *2* – исходно аморфное состояния

де МПД исходно кристаллического (кривая *1*) и исходно аморфного (кривая *2*) сплавов. Мегапластическая деформация исходно кристаллического сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ до $n = 2$ (кривая *1* на рис. 1) не сопровождается сколько-нибудь заметным деформационным упрочнением. Однако, в интервале достаточно развитой деформации ($n = 2$–4) наблюдается резкое, почти двукратное аномальное возрастание $\sigma(n)$. Сопоставление зависимости $\sigma(n)$ для исходно аморфного сплава (кривая *2* на рис. 1) с участком кривой $\sigma(n)$ для исходно кристаллического сплава в интервале $2 \leq n \leq 8$ указывает на полную идентичность этих кривых. Напряжения сдвига при $n = 4$ (кривая *1* на рис. 1) увеличиваются до значения, равного пределу текучести исходного аморфного сплава, что можно квалифицировать как наличие "двойного" предела текучести, связанного с деформационным фазовым переходом. Более того, значения максимальных сдвиговых напряжений для кривых *1* и *2* (точки A и A' соответственно) совпадают (580 МПа). Это дает нам основания предполагать, что обнаруженная аномалия на кривой *1* связана с переходом кристаллического сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в аморфное состояние.

Для объяснения наблюдаемых эффектов воспользуемся принципами неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) [13, 14]. Этот метод был предложен ранее для описания кинетики генерации и аннигиляции дефектов в поликристаллических металлических материалах, подвергнутых МПД. Метод базируется на принципах неравновесной термодинамики и на идее эволюционных уравнений Ландау, заимствованных из феноменологической теории фазовых переходов. За счет явного учета основных каналов диссипации энергии удается корректно описать основное термодинамическое соотношение Гиббса для сильно неравновесных процессов в открытых системах, к которым, безусловно, относится МПД.

Решение задачи разбивается на два этапа. На первом этапе моделируется начальная стадия формирования аморфной фазы под действием МПД. На втором этапе моделируется эволюция композитной модели, состоящей из аморфной и кристаллической компонент. Поскольку рост аморфной фазы начинается на границах зерен [12], эту стадию можно моделировать в рамках НЭТ, приняв в качестве основной независимой переменной энергию границ зерен [14]. Избыточная энергия границы зерна зависит от степени неоптимальности укладки атомов в области, разделяющей два зерна, отличающейся от таковой в самом зерне, а также от размера области, охваченной такой неоптимальной укладкой атомов. Максимальная неупорядоченная структура границы зерна, очевидно, будет в случае, если атомы в области границы находятся в аморфном состоянии. Рост энергии границы зерна в этом случае будет связан с увеличением толщины границы зерна и в первом приближении будет ей пропорционален, а также будет приводить к увеличению аморфной прослойки на границах зерен, что и наблюдается в эксперименте [12].

Основными видами дефектов для поликристаллической фазы, как и прежде, будем считать, дислокации D и границы зерен g. Для описания ансамбля дислокаций в качестве независимой термодинамической переменной будем использовать плотность дефектов h_D, а для границ зерен – поверхностную плотность энергии φ_g.

Представление эффективной внутренней энергии U в базовых переменных для нашего случая имеет вид [14]:

$$U = U_0 + \varphi_{0D} h_D - \frac{1}{2}\varphi_{1D} h_D^2 + h_{0g}\varphi_g - \\ - \frac{1}{2} h_{1g}\varphi_g^2 - a_{gD}\varphi_g h_D, \qquad (1)$$

где U_0 – часть внутренней энергии, не зависящей от дефектности, φ_{0D}, φ_{1D}, h_{0g}, h_{1g}, a_{gD} – константы представления.

Эволюционные уравнения для обеих независимых термодинамических переменных будут следующие:

$$\frac{\partial h_D}{\partial t} = \gamma_D(\varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D - a_{gD}\varphi_g), \qquad (2)$$

$$\frac{\partial \varphi_g}{\partial t} = \gamma_g(h_{0g} - h_{1g}\varphi_g - a_{gD} h_D), \qquad (3)$$

где γ_D, γ_g – кинетические коэффициенты, определяющие скорость стремления соответствующих независимых переменных к равновесному (стационарному) значению.

В свою очередь коэффициенты для ансамбля дислокаций зависят от упругих деформаций ε_{ij}^e как от управляющих параметров [14]:

$$\varphi_{0D} = \varphi_{0D}^* + g_D\varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2}\bar{\lambda}_D(\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}_D\varepsilon_{ij}^e\varepsilon_{ji}^e, \qquad (4)$$

$$\varepsilon_{1D} = \varepsilon_{1D}^* + e_D\varepsilon_{ii}^e, \qquad (5)$$

где ε_{0D}^*, ε_{1D}^*, g_D, e_D, $\bar{\lambda}_D$, $\bar{\mu}_D$ – константы теории, ε_{ii}^e, $\varepsilon_{ij}^e\varepsilon_{ji}^e$ – первый и второй инвариант тензора упругих деформаций. Отметим, что упругая деформация – это та часть полной деформации, которая связана с действующими напряжениями σ_{ij} законом Гука

$$\varepsilon_{ij}^e = \frac{1}{2\mu}\sigma_{ij} - \frac{\lambda}{2\mu(3\lambda+2\mu)}\sigma_{ii}\delta_{ij}. \qquad (6)$$

где λ, μ – постоянные Ламе, δ_{ij} – дельта символ Кронекера.

Кроме того, между действующими максимальными сдвиговыми напряжениями τ и плотностью дислокаций h_D существует обратная связь в форме соотношения Тейлора (без учета напряжения трения) [15]:

$$\tau = \alpha\mu b\sqrt{h_D}, \qquad (7)$$

где α – константа взаимодействия дислокаций порядка 0.3–0.5, μ – модуль сдвига, b – длина вектора Бюргерса.

Результат моделирования по этим уравнениям представлен на рис. 2 (кривая *1*) в форме зависимости предела пластического течения, от времени, которое пропорционально числу оборотов в камере Бриджмена. Кривая *1* стадия I демонстрирует относительно слабое упрочнение кристаллической фазы в процессе МПД по дислокационному механизму Тейлора.

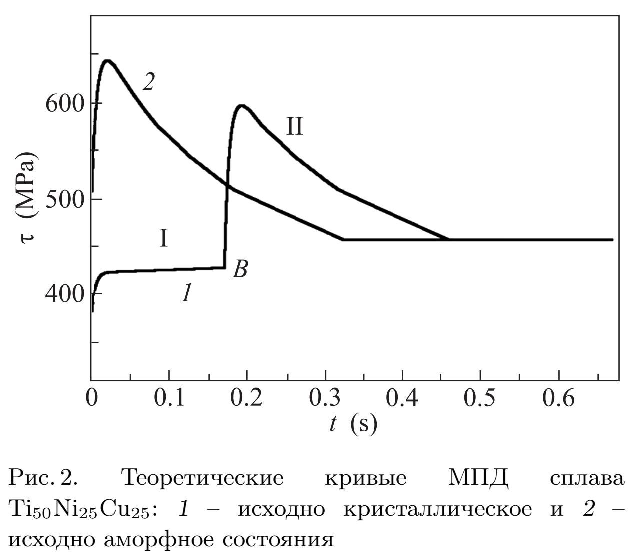

Рис. 2. Теоретические кривые МПД сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$: *1* – исходно кристаллическое и *2* – исходно аморфное состояния

В точке B образуется “бесконечный кластер”, границы зерен сливаются, и их уже следует описывать как единую аморфную фазу. С этого момента необходимо учитывать вклад аморфной фазы, как отдельной компоненты (кривая *1* стадия II). Из рис. 2 видно, что упрочнение материала резко возрастает, по сравнению с предыдущей стадией. Кривая *1* стадия II достигает максимума, после которого начинают преобладать аккомодационные процессы, приводящие к ослаблению “композита”. Для сравнения приведена кривая *2* материала, который с самого начала целиком находился в аморфной фазе. Мы видим, что кривые *1* стадия II и *2* подобны между собой, но кривая *1* стадия II за счет вклада кристаллической компоненты немного меньше по “амплитуде”, и запаздывает во времени.

Подобие экспериментальных (см. рис. 1) и теоретических (см. рис. 2) кривых свидетельствует о том, что используемая теоретическая модель правильно определяет класс функций, которому принадлежат решения задачи. Конкретный вид кривых зависит от значений коэффициентов, входящих в выражение внутренней энергии (1), кинетических коэффициентов в (2), (3), коэффициентов, определяющих связь с управляющими параметрами задачи (4), (5), а также от параметров соотношения Тейлора (7). Все эти коэффициенты имеют ясный физический смысл и могут быть определены экспериментально при разработке соответствующих методик. Чисто подгоночными параметрами на данной стадии развития модели следует считать выбор точки B, начала изменения режима деформирования, а также выбор скорости деформирования, задающий горизонтальный масштаб на рис. 2.

Таким образом, расчеты показывают, что в рамках НЭТ можно качественно объяснить наличие деформационной аномалии (“двойного” предела текучести) при фазовом переходе “кристалл ⇒ аморфное состояние” в процессе МПД сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта # 15-38-70007 “мол_а_мос” и в рамках Государственного задания МОН # 2014/113.

1. L. H. Brixner, Mat. Res. Bull. **7**, 279 (1972).
2. Е. Г. Понятовский, В. В. Синицын, Р. А. Диланян, Б. С. Редькин, Письма в ЖЭТФ **61**, 217 (1995).

3. S. M. Sharma and S. M. Sikka, Progress Mat. Science **40**, 1 (1996).
4. P. Richet and P. Gilet, Eur. J. Mineral. **9**, 907 (1997).
5. K. J. Kingma, C. Mead, and H. K. Mao, Science **259**, 666 (1993).
6. П. Н. Тимонин, Письма ЖЭТФ **76**, 43 (2002).
7. Э. В. Козлов, А. М. Глезер, Н. А. Конева, Н. А. Попова, И. А. Курзина, *Основы пластической деформации наноструктурных материалов*, Физматлит, М. (2016).
8. J. Y. Huang, Y. T. Zhu, X. Z. Liao, and R. Z. Valiev, Phil. Mag. Lett. **84**, 183 (2004).
9. R. V. Sundeev, A. M. Glezer, and A. V. Shalimova, J. Alloy. Comp. **611**, 292 (2014).
10. E. V. Tatyanin, N. F. Borovikov, and V. G. Kurdyumov, Phys. Solid State **39**, 1097 (1997).
11. K. Inaekyan, V. Brailovski, S. Prokoshkin, A. Korotitskiy, and A. Glezer, J. Alloy. Comp. **473**, 71 (2009).
12. R. V. Sundeev, A. V. Shalimova, A. M. Glezer, E. A. Pechina, M. V. Gorshenkov, and G. I. Nosova, Mat. Sci. Eng. A **670**, 1 (2017).
13. L. S. Metlov, Phys. Rev. Lett. **107**, 165506 (2011).
14. L. S. Metlov, Phys. Rev. E **90**, 022124 (2014).
15. G. I. Taylor, Proc. R. Soc. Lond. A **145**, 362 (1934).