Природа термодинамической обратимости структурных и фазовых превращений при изменении температуры мегапластической деформации

А. М. Глезер[a,b1)], *Л. С. Метлов*[c,d], *В. Н. Варюхин*[c,d], *Р. В. Сундеев*[e], *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 30 октября 2017 г.

Теоретически проанализирована температурная зависимость условий формирования предельных (стационарных) структурных состояний при мегапластической деформации (МПД) аморфных сплавов. В рамках подхода, основанного на принципах неравновесной термодинамики, показано, что стационарное состояние в зависимости от температуры МПД может иметь свободную энергию как выше, так и ниже энергии исходного состояния.

DOI: 10.7868/S0370274X17240055

В работе [1] экспериментально с использованием метода Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) спектроскопии было обнаружено влияние температуры мегапластической деформации (МПД) при кручении под высоким давлением (КВД) на атомную структуру и тепловой эффект кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{83-x}Ni_xB_{17}$ (x = 25, 29, 33), полученных закалкой из расплава. Установлено, что КВД при комнатной температуре приводит к снижению теплового эффекта кристаллизации, а КВД при 77 K, наоборот, приводит к его повышению независимо от состава сплавов. Структурные исследования показали, что КВД при комнатной температуре приводит к более упорядоченному предельному (стационарному) состоянию системы (к частичной кристаллизации) исходных аморфных сплавов, а КВД при 77 K, наоборот, формирует более "идеальную" аморфную структуру (отсутствие ближнего порядка и повышенные значения координационных чисел у атомов железа в первой координационной сфере). Иными словами, изменение температуры МПД приводит к своеобразной структурной обратимости процесса в зависимости от того, более высокой или более низкой энергией обладает стационарное состояние при данной температуре относительно исходного состояния аморфных сплавов после закалки из расплава. Структурная обратимость процессов растворения и выделения фаз в зависимости от температуры КВД была обнаружена также для кристаллических твердых растворов на основе Fe-Ni [2] и Cu [3].

Мегапластическая деформация, и в частности КВД, является сильно неравновесным процессом, а деформируемый материал представляет собой открытую систему. Однако если учесть закон превращения энергии на внутренних степенях свободы, то внешние переменные процесса можно выразить через эквивалентные им внутренние переменные [4–6]. В этом случае задачу можно сформулировать на языке закрытой системы.

Избыточная внутренняя энергия аморфного материала может быть записана в виде

$$u(h_{\mathrm{STZ}}, h_v) = u_0 + \sum_{m=\mathrm{STZ},v} \left(\Phi_{0m} h_m - \frac{1}{2}\Phi_{1m} h_m^2\right) + \Phi_{\mathrm{STZ}v} h_{\mathrm{STZ}} h_v, \tag{1}$$

где u_0 – внутренняя энергия "бездефектного" аморфного материала, h_{STZ} – плотность полос сдвига [7] или локальных зон сдвиговой трансформации (ЗСТ) [8, 9], которые являются по существу аналогами мезодислокаций [10], h_v – плотность вакансий, Φ_{0m}, Φ_{1m}, Φ_{STZ} – коэффициенты в степенном представлении внутренней энергии. Последние могут зависеть от упругих напряжений (или упругих деформаций) и от температуры [5].

1) e-mail: a.glezer@mail.ru

Теория локальных ЗСТ предполагает [8], что аморфный материал может быть разделен на две слабо связанные подсистемы – "медленную" конфигурационную степень свободы, связанную со структурой, и "быструю" кинетически вибрационную степень свободы. Последняя в общем случае находится в равновесии с тепловым резервуаром, а первая характеризуется некоторой эффективной температурой [9].

Исходя из принципа максимума неравновесного термодинамического потенциала (1), согласно процедуре неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) [4–6], можно перейти к системе эволюционных уравнений типа Ландау–Халатникова по плотности каждого вида дефектов:

$$\frac{\partial h_{\mathrm{STZ}}}{\partial t} = \gamma_{h_{\mathrm{STZ}}}(\Phi_{0\mathrm{STZ}} - \Phi_{1\mathrm{STZ}} h_{\mathrm{STZ}} + \Phi_{\mathrm{STZ}v} h_v), \quad (2)$$

$$\frac{\partial h_v}{\partial t} = \gamma_{h_v}(\Phi_{0v} - \Phi_{1v} h_v + \Phi_{\mathrm{STZ}v} h_{\mathrm{STZ}}). \quad (3)$$

Слагаемые с положительным знаком отвечают за генерацию дефектов, а с отрицательным знаком – за их аннигиляцию. В отличие от классического варианта уравнения Ландау–Халатникова, для осуществления эволюции системы, в соответствии с (2) и (3), одного только теплового движения недостаточно, и необходимо учесть пластическое течение, которое для МПД играет роль фундаментального параметра.

Проводя аналогию между дислокациями в кристаллических материалах и ЗСТ в аморфных материалах, будем полагать, что связь между сдвиговым напряжением τ и плотностью ЗСТ задается уравнением, аналогичным соотношению Тейлора [11]:

$$\tau = A(h_{\mathrm{STZ}})^{1/2}. \quad (4)$$

Константа пропорциональности A в (4) для кристаллических материалов выражается через модуль сдвига и вектор Бюргерса. В случае аморфных твердых тел этот вектор не определен, поэтому константа A в нашем случае не структурирована. Соотношение (4) задает связь между структурным параметром (плотностью зон ЗСТ) и свойством (деформирующим напряжением), а также является дополнительным условием для эволюционных уравнений (2), (3) и устанавливает обратную связь для этих уравнений.

В результате эволюции системы из произвольного неравновесного состояния система переходит в некоторое стационарное состояние (обращение в нуль правых частей уравнений (2) и (3)):

$$h_{\mathrm{STZ}}^{(\mathrm{st})} = \frac{\Phi_{0v}\Phi_{\mathrm{STZ}v} + \Phi_{1v}\Phi_{0\mathrm{STZ}}}{\Phi_{1v}\Phi_{1\mathrm{STZ}} - \Phi_{0\mathrm{STZ}}\Phi_{\mathrm{STZ}v}},$$
$$h_v^{(\mathrm{st})} = \frac{\Phi_{0\mathrm{STZ}}\Phi_{\mathrm{STZ}v} + \Phi_{1\mathrm{STZ}}\Phi_{0v}}{\Phi_{1\mathrm{STZ}}\Phi_{1v} - \Phi_{0v}\Phi_{\mathrm{STZ}v}}. \quad (5)$$

С точки зрения моделируемого процесса это означает, что дальнейшая деформация материала методом МПД уже не меняет достигнутых значений плотностей дефектов и деформирующего напряжения. Значения плотностей этих дефектов являются функциями коэффициентов в представлении термодинамического потенциала α.

Для моделирования полученных в [1] экспериментальных закономерностей следует учесть температурную зависимость коэффициентов в разложении потенциала (1). Будем считать, что наиболее сильно от температуры зависят коэффициенты, отвечающие за аннигиляцию дефектов $\Phi_{1\mathrm{STZ}}$ и Φ_{1v}. Поскольку большую роль в аннигиляции дефектов играет диффузия атомов, которая растет с температурой T, полагаем следующее:

$$\Phi_{1\mathrm{STZ}} = \Phi_{1\mathrm{STZ}}^0(1+\alpha T), \quad \Phi_{1v} = \Phi_{1v}^0(1+\alpha T), \quad (6)$$

где $\Phi_{1\mathrm{STZ}}^0$, Φ_{1v}^0, α – коэффициенты.

Поскольку коэффициенты в уравнении (6) входят в выражение для внутренней энергии (1) и кинетические уравнения (2), (3) с отрицательным знаком, то их рост с температурой будет приводить к уменьшению плотности дефектов в стационарном состоянии.

Таким образом, более низким температурам в стационарном состоянии будут соответствовать более высокие плотности дефектов типа ЗСТ. Если в результате закалки из расплава для аморфного сплава начальная плотность этих дефектов окажется ниже ее стационарного значения при данной температуре, то плотность дефектов будет возрастать (кривая *1*, рис. 1), в противном случае – снижаться (кривая *2*).

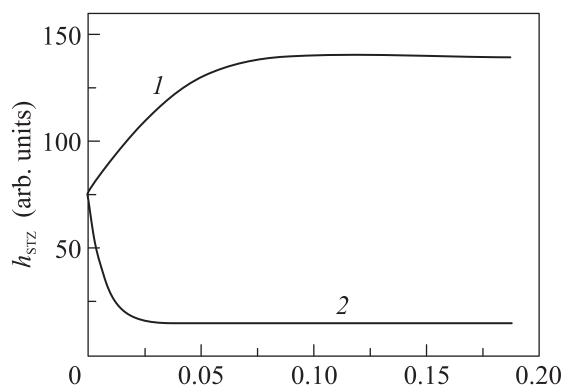

Рис. 1. Эволюция плотности ЗСТ в аморфном сплаве в процессе МПД при температуре 77 К (кривая *1*) и 300 К (кривая *2*)

Увеличение плотности локальных ЗСТ (кривая *1* на рис. 1) приводит к более высокой степени аморфизации сплава и к росту средних значений координационных чисел вокруг атомов железа в первой координационной сфере [1]. Наоборот, уменьшение плотности ЗСТ (кривая *2*) понижает степень аморфизации и приводит к более упорядоченному состоянию, вплоть до частичной кристаллизации исходных аморфных сплавов. Следует отметить, что процесс частичной кристаллизации в модели не рассматривается.

Смена температуры непосредственно в процессе деформации приводит к чередованию стационарных состояний (рис. 2). Вначале моделируется обработ-

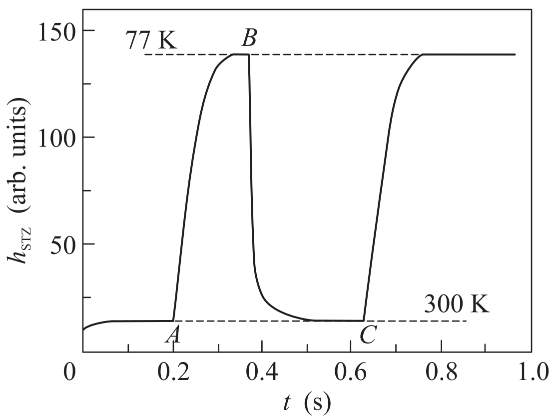

Рис. 2. Эволюция плотности ЗСТ при смене температуры деформации в моменты времени A, B и C

ка при комнатной температуре 300 K (левее точки A). Система из произвольного состояния выходит на асимптотический (стационарный) уровень. В точке A деформация материала осуществляется уже при температуре 77 K, и система выходит на более высокий асимптотический уровень, соответствующий более высокой плотности ЗСТ, характерной для более низкой температуры. В точке B деформация вновь осуществляется при комнатной температуре, и система возвращается на прежний асимптотический уровень. Наконец, в точке C обработка вторично осуществляется при криогенной температуре, и система выходит на асимптотический уровень, характерный для низкой температуры.

Аналогичные закономерности наблюдались также при МПД поликристаллических ГЦК сплавов [12]. Было установлено, что при деформации методом гидроэкструзии в области криогенных температур можно достигнуть малого размера зерен при обычных, существенно меньших деформациях. Последующая МПД этого же материала при комнатной температуре приводила уже не к снижению, а наоборот, к возрастанию размера зерен.

Таким образом, расчеты в рамках неравновесной термодинамики показывают, что при каждой температуре осуществления МПД формируется своя предельная структура (стационарное состояние) аморфных сплавов. При криогенных температурах образуется структура с более высокой плотностью мезодислокаций (ЗСТ), что ведет к более высокой степени аморфизации и, следовательно, с более высокой свободной энергией по сравнению с исходным состоянием. При комнатных температурах процесс развивается в термодинамически противоположном направлении и приводит в нашем случае к эффектам упорядочения и к более низкой свободной энергии относительно исходного состояния. Сделано предположение, что подобная особенность структурообразования при МПД справедлива не только для аморфных, но и для кристаллических материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта # 16-32-60034 мол_а_дк и в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ # 2017/113.

1. R. V. Sundeev, A. M. Glezer, A. P. Menushenkov, A. V. Shalimova, O. V. Chernysheva, and N. V. Umnova, Mater. Design **135**, 77 (2017).
2. V. V. Sagaradze, V. A. Shabashov, N. V. Kataeva, V. A. Zavalishin, K. A. Kozlov, A. R. Kuznetsov, A. V. Litvinov, and V. P. Pilyugin, Phil. Mag. **96**, 1724 (2016).
3. B. B. Straumal, V. Pontikis, A. R. Kilmametov, A. A. Mazilkin, S. V. Dobatkin, and B. Baretzky, Acta Mater. **122**, 60 (2017).
4. L. S. Metlov, Phys. Rev. E **90**, 022124 (2014).
5. L. S. Metlov, Phys. Rev. Lett. **107**, 165506 (2011).
6. Л. С. Метлов, Вестник Донецкого университета. Сер. А. Естественные науки **2**, 209 (2008).
7. A. L. Greer, Y. Q. Cheng, and E. Ma, Mater. Sci. Engin. R **74**, 71 (2013).
8. J. S. Langer, Phys. Rev. E **77**, 021502 (2008).
9. E. Bouchbinder and J. S. Lange, Phys. Rev. Lett. **106**, 148301 (2011).
10. А. М. Глезер, Н. А. Шурыгина, *Аморфно-нанокристаллические сплавы*, ФИЗМАТЛИТ, М. (2015).
11. G. I. Taylor, Proc. R. Soc. London A **145**, 362 (1934).
12. П. А. Хаймович, Вопросы атомной науки и техники **4**, 28 (2006).