

Гапонцев Виталий Леонидович

**Диффузия и неоднородные структурные  
состояния в сплавах с локализованными  
источниками и стоками вакансий**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника



Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Екатеринбург 2005

Работа выполнена в Российском государственном профессионально-педагогическом университете

Научный консультант: доктор физико-математических наук,  
гл. н. сотр. В.В. Кондратьев

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор В.Д. Селезнев,  
доктор физико-математических наук,  
профессор М.И. Куркин,  
доктор физико-математических наук,  
профессор А.Ю. Зубарев,

Ведущая организация: Физико-технический институт УрО РАН

Защита состоится 11 ноября 2005 г. в 15<sup>00</sup> часов в аудитории I главного корпуса УГТУ-УПИ на заседании диссертационного совета Д.212.285.02 при Уральском государственном техническом университете – Уральском политехническом институте им. С.М. Кирова, физико-технический факультет.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим присылать по адресу: 620002, Екатеринбург, К-2, УГТУ-УПИ им. С.М. Кирова, ученому секретарю совета Д.212.285.02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан            октября 2005 г.

### ◊Актуальность работы◊

Наноструктурные сплавы, полученные методами холодной интенсивной пластической деформации (ИПД): сдвиг под давлением в наковальнях Бриджмена, механоактивация в шаровых и вибрационных мельницах, равноканальное угловое прессование, всесторонняя ковка, обладают уникальными механическими и физическими свойствами, что делает их технологически перспективными. Это обусловлено структурно-фазовыми превращениями, сопровождающими ИПД. Выделяются две особенности превращений: во-первых, они сопровождаются удалением сплава от состояния термодинамического равновесия в ходе внешнего воздействия и, во-вторых, скорости характерных релаксационных процессов при действии ИПД на много порядков превышают те же скорости в отсутствие деформации.

В настоящее время развиты два варианта описания превращений при ИПД до некоторой степени учитывающих эти особенности. Один из них опирается на баллистический механизм диффузии, а второй - на возникновение точечных дефектов в объеме зерен. Оба варианта описания возникли как применение подходов, разработанных в радиационном материаловедении, к новым задачам. Причиной как баллистических скачков атомов, так и рождения точечных дефектов при ИПД считается движение дислокаций через кристаллит [1]. Однако в случае наноструктурных материалов этот механизм пластической деформации не является основным, а ведущую роль играет зернограничное проскальзывание и развороты зерен. Вторым недостатком этих двух механизмов состоит в том, что они предполагают однородное по химическому составу состояние сплава в областях с размерами порядка размеров зерна. Этот недостаток присутствует также и в подходах, учитывающих вклад в свободную энергию границ нанозерен, и динамическую рекристаллизацию зерен. В результате перечисленные подходы оказываются не в состоянии описать в полной мере имеющиеся эксперименты.

Отсутствие ясных представлений о причинах возникновения неравновесных состояний при ИПД обусловлено тем, что большинство экспериментальных методик и теоретических подходов ориентированы на традиционные мето-

ды получения сплавов, при которых формируются крупнозернистые сплавы с однородным химическим составом фаз. Формирование объемных наноструктурных сплавов протекает в условиях неоднородных полей внутренних напряжений [2]. Имеются также данные о неоднородности химического состава наноструктурных материалов [3, 4]. Это позволяет связать механизм структурно-фазовых превращений в наноструктурных сплавах при ИПД с диффузионным перераспределением состава в условиях действия потоков вакансий. Интенсивная генерация вакансий при деформации экспериментально зафиксирована в работах [5, 6].

Таким образом, является актуальным вопрос: в какой мере существующие подходы, опирающиеся на методы термодинамики и теории диффузии, пригодны для описания структурно-фазовых превращений в наноматериалах. Наличие интенсивного внешнего воздействия приводит к необходимости учета специфики сплавов, удаляющихся от состояния термодинамического равновесия, в частности, развития теории нелинейной диффузии и установления иерархии временных масштабов эволюции неравновесных систем. Продвижение в этом направлении перспективно с точки зрения фундаментальных проблем конденсированного состояния, поскольку подводит нас к необходимости изучения неэргодичных атомных систем в твердом состоянии. Эта специфика твердого тела приводит к тому, что все предлагаемые для его описания термодинамические подходы не могут применяться априорно без контроля со стороны эксперимента.

◊**Цель работы**◊ состояла в построении теоретического подхода к описанию диффузионных свойств механоактивированных сплавов и сопоставлении результатов теории с данными экспериментов по холодной ИПД сплавов замещения.

Для реализации этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Развить нелинейную теорию взаимной диффузии, учитывающую действие потоков вакансий и пространственные корреляции состава в двойных сплавах замещения.
2. Выполнить анализ эволюции состава сплава с постоянно действующими импульсными источниками вакансий с учетом иерархии пространственно -

временных масштабов, характеризующих атомную и вакансионную подсистемы.

3. Исследовать решения уравнений нелинейной диффузии в сплаве с постоянно действующими источниками вакансий в однофазной и двухфазной областях с учетом формирования и деструкции диффузной межфазной границы.
4. Выполнить численный анализ и дать интерпретацию экспериментов для систем: Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Co, Cu-Co, Cu-Fe и Fe-Cr, подвергнутых ИПД.

◊**Научная новизна**◊ работы заключена в следующих положениях:

1. Предложена диффузионная модель механоактивированного сплава с постоянно действующими локализованными источниками и стоками вакансий, позволяющая описывать структурно-фазовые превращения, вызванные перераспределением состава в сплаве.
2. Впервые получены уравнения нелинейной диффузии, которые являются результатом синтеза теории неравновесного дырочного газа Гурова и теории спиноподобного распада Кана-Хилларда. Установлено, что уравнения теории неравновесного дырочного газа Гурова в однофазном сплаве с внешними источниками вакансий согласуются с соотношениями Онзагера.
3. Установлен универсальный вид распределений состава для сплавов с положительными коэффициентами взаимной диффузии Назарова-Гурова и постоянным знаком разности подвижностей.
4. Дано обобщение теории модулированных структур Хачатуряна, учитывающее зависимость от состава плотности избыточной свободной энергии сплава. Найдены кинетические и термодинамические условия возникновения концентрационных волн при большом отклонении сплава от равновесия, вызванном действием потока вакансий. Теоретически показана возможность индуцированного потоками вакансий спиноподобного распада, что нашло экспериментальное подтверждение при сравнительном анализе для систем Cu-Co, Cu-Fe, Fe-Cr.
5. Предложена модель образования трехзонного наноструктурного сплава, состоящего из двух пересыщенных твердых растворов, локализованных в области источника и стока вакансий, между которыми располагается рентгеноаморфная фаза с составом близким к эквиаtomному. Это позволило дать

интерпретацию экспериментов по механосплавлению металлов систем Ti-Cu, Ti-Ni и Ti-Co.

◇Практическая и научная ценность◇

1. Полученные уравнения нелинейной диффузии являются необходимой основой для последующего описания диффузии и структурно-фазовых превращений в упорядочивающихся сплавах и интерметаллидах, подверженных механоактивации.
2. Проведенное исследование позволяет выделить четыре основных фактора, управляющих кинетикой процессов при ИПД сплавов замещения: 1) концентрационную зависимость коэффициента взаимной диффузии Назарова-Гурова, 2) концентрационную зависимость разности подвижностей компонент сплава, 3) химический состав образца, 4) температура в процессе деформации.
3. Проведена классификация стационарных неоднородных состояний сплава с постоянно действующими сосредоточенными источниками вакансий. Установлена независимость предельных распределений состава сплава от способа и хода ИПД при относительном пересыщении вакансиями более  $10^2$ . Для сплавов с большой разностью подвижностей компонент установлена универсальность вида семейства предельных кривых распределений состава.
4. Предложена трехзонная модель наноструктурного сплава с большой разницей атомных радиусов компонент, позволяющая прогнозировать его свойства, чувствительные к распределению химического состава.
5. Установлены критерии возникновения концентрационных волн в механоактивированных сплавах. Исследован вид концентрационных волн в зависимости от внешнего возмущения, микропараметров и термодинамических параметров сплава.
6. Показано, что состояние, возникающее при механоактивации двухфазных сплавов с незначительной разницей атомных радиусов компонент, является результатом индуцированного пластической деформацией спинодального распада сплава.

◊На защиту выносятся◊

1. Выражение для диффузионного потока, полученное при обобщении модели неравновесного дырочного газа Гурова, учитывающем пространственные корреляции состава.
2. Механизм ускорения диффузионно контролируемых процессов в ходе ИПД.
3. Результаты анализа установившихся распределений состава с постоянно действующими сосредоточенными источниками и идеальными стоками вакансий. Вывод об универсальном виде предельных распределений состава сплавов с большим различием атомных радиусов компонент.
4. Обобщенное уравнение теории модулированных структур, учитывающее зависимость избыточной свободной энергии сплава от состава.
5. Условия формирования трехзонного наноструктурного сплава.
6. Механизм индуцированного спиноподобного распада двухфазного сплава.
7. Факторы, определяющие ход структурно-фазовых превращений при ИПД.

◊Достоверность◊ основных результатов подтверждает:

- совпадение в предельных случаях основных уравнений, полученных в работе, с существующими в строгих микроскопических теориях, а также при термодинамическом описании диффузии в сплавах замещения;
- совпадением результатов применения полученных уравнений нелинейной диффузии и уравнений эволюции сплава, построенных в рамках строгой микроскопической АВv – модели, в области их совместного действия;
- согласие вывода теории о независимости вида предельных распределений состава от характера генерации вакансий с фактом независимости свойств механоактивированных сплавов одного состава от способа холодной ИПД;
- качественное согласие результатов трехзонной модели наноструктурного сплава с экспериментальными данными, полученными для систем Ti-Cu, Ti-Ni и Ti-Co;
- качественное согласие результатов теории концентрационных волн с экспериментом по исследованию процессов, сопровождающих механоактивацию смесей Cu-Co, Cu-Fe и Fe-Cr.

◊**Личный вклад автора**◊ Все результаты работы, вынесенные на защиту и упомянутые в разделе «научная новизна», получены лично автором. К совместно полученным результатам, включенным в работу, принадлежат: аналитическое исследование распределений состава идеального твердого раствора с постоянно действующими источниками вакансий (подраздел 3.3.3. Главы 3) и исследование эволюции распределений состава регулярного твердого раствора с постоянно действующими источниками вакансий (подраздел 4.3 Главы 4). В обсуждении постановки ряда задач и результатов решения приняли участие научный консультант В.В. Кондратьев и соавторы работ по теме диссертации.

◊**Апробация работы**◊ Результаты диссертационной работы доложены на: Первом Симпозиуме по Суперметаллам, Япония, Токио, 12-13 Ноября 1998, Институт металлов и композитов для будущей промышленности (RIMCOF); Международном симпозиуме «ISMAM - 98», Wollongong (Sydney), Australia, 7-12 December Sydney, Australia, 1998; Международном симпозиуме «ISMAM - 99», Dresden, FRG, 28 Aug.-3 Sep., 1999; 3-й Международной конференции по механохимии и механическому сплавлению «3<sup>rd</sup> INCOME», Sep. 4-8, 2000, Prague; V-й Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем», 9-13 ноября 2000, Екатеринбург; IX-м Международном семинаре «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов», 18-22 марта 2002 г. Екатеринбург, Россия; X-м Международном семинаре «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов», 18-22 апреля 2005 г. Екатеринбург-Новоуральск, Россия;

Обсуждение работы проводилось на пяти семинарах лаборатории Нелинейной механики ИФМ УрО РАН (апрель-май 2004 г.), по результатам обсуждения была дана рекомендация о представлении работы к защите на соискание степени доктора физико-математических наук.

Тема исследований получила финансовую поддержку в виде гранта РФФИ «УРАЛ -2002» № 02-02-96420; по результатам экспертизы работа признана успешной;

◊**Публикации**◊ По теме диссертации опубликовано 18 работ и 2 отчета по гранту. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.



◊**Структура и объем работы**◊ Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Список литературы включает 245 наименований. Диссертация содержит 114 рисунков и 19 таблиц, материал изложен на 347 страницах машинописного текста.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации дан общий анализ состояния проблемы, обсуждены базовые положения работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, отражены моменты, составляющие ее новизну, научную и практическую значимость, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту, и дана аннотация работы по главам.

◊**Первая глава**◊ В первой главе проведен обзор литературы по структурно-фазовым превращениям при ИПД, а также методам описания диффузии в сплавах замещения. На основе обзора сформулирована цель и определены задачи диссертационной работы.

Из анализа экспериментальных исследований холодной ИПД сплавов и интерметаллидов установлено, что происходит как распад интерметаллидов и упорядоченных твердых растворов, так и их возникновение; образование пересыщенных твердых растворов и «рентгеноаморфной» фазы; расслоение сплавов, не имеющих термодинамических стимулов к распаду. Эти превращения характеризуются следующими общими особенностями: 1) превращения происходят в сплаве, удаляющемся от равновесия; 2) скорости диффузионно контролируемых процессов, сопровождающих ИПД, на много порядков превышают скорость релаксации в отсутствие деформации; 3) стимулом структурно-фазовых превращений является перераспределение состава сплава; 4) начало превращений коррелирует с активизацией зернограничного проскальзывания и разворотов зерен.

Можно выделить три основные условия, при которых осуществляются структурно-фазовые превращения:

$$e > (0.2 \div 0.5), \quad 0.04T_{n_1} < T < 0.25T_{n_1}, \quad Sp \sigma_{ij} > 0.1K, \quad (1)$$

$e$  - истинная логарифмическая степень деформации,  $T$  - температура образца в ходе деформации,  $T_m$  - температура плавления сплава,  $\sigma_{ij}$  - тензор напряжений,  $K$  - модуль Юнга.

В качестве механизма удаления сплавов от состояния термодинамического равновесия в ходе ИПД предлагают учитывать: 1) баллистические скачки атомов, 2) генерацию точечных дефектов в объеме зерен, 3) вклад границ зерен в свободную энергию сплава, 4) динамическую рекристаллизацию зерен. Суммируя литературные данные, можно ввести общее понятие механоактивированного сплава, уходящего от равновесия при ИПД и характеризующегося большим различием скоростей процессов при воздействии и в его отсутствие.

С областью параметров (1.1)-(1.2) и описанием ИПД [2] оптимально согласуется диффузионная модель сплава с локализованными источниками/стоками вакансий. ИПД в отсутствие квазигидростатического сжатия приводит к хрупкому разрушению, причиной которого является разрастание микронесплошностей среды, необходимых для зернограничного проскальзывания и разворотов зерен [2]. Наложение сильного квазигидростатического сжатия подавляет разрушение, направляя процесс к формированию наноструктурного состояния. При этом микронесплошности перманентно возникают и растворяются, что должно приводить к импульсной генерации вакансий. Это зафиксировано при пластической деформации галогенидов [4] (до ~ 0.01 ат.% в среднем по объему) и при изучении сверхпластического течения металлов [6] (до ~ 1 ат.% в области границ зерен). Источники и стоки вакансий локализованы на участках границ зерен и в тройных стыках, находящихся в областях растяжения и сжатия кристаллической решетки соответственно. Потоки вакансий между соседними источниками и стоками приводят к перераспределению состава в сплаве с различными подвижностями компонент, которое стимулирует структурно-фазовые превращения. В итоге повышение концентрации вакансий и их подвижности в деформированной решетке объясняет ускорение диффузионных процессов при ИПД, а действие потоков вакансий стимулирует структурно-фазовые превращения в сплаве, удаляющемся от термодинамически равновесного состояния.

Качественный вид распределения состава в «однофазном»<sup>1</sup> сплаве может быть получен из решения одномерной задачи диффузии с постоянно действующим источником и идеальным стоком вакансий (показан на Рис.1). Видно, что основной характеристикой диффузионной модели механоактивированного сплава является пространственный масштаб неоднородности состава, заданный расстоянием между соседними источниками и стоками вакансий. Вид распределения состава сплава между соседними источниками и стоками зависит от химического состава образца, что приводит к зависимости от среднего химического состава свойств сплава, чувствительных к распределению состава.

Из проанализированных работ выделяются две: в одной дается зависимость размера нанозерен механоактивированного сплава Fe-Sn от состава образцов [7], а во второй исследуется фазовый состав образцов механоактивированных сплавов Ti-Ni и Ti-Cu в зависимости от их химического состава [8]. Анализ этих зависимостей может быть проведен в рамках одномерного распределения состава «однофазного» сплава, показанного на Рис. 1.

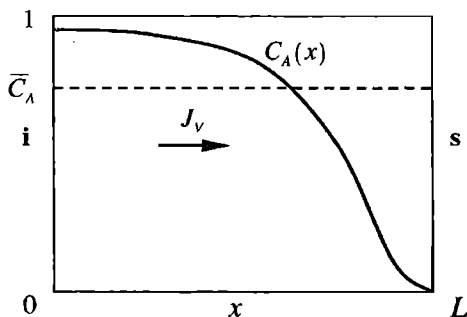


Рис. 1. Качественный вид стационарного распределения состава между источником и стоком вакансий для сплава с неограниченной растворимостью компонент.

Изучение распределения состава механоактивированных сплавов Cu-Co, Cu-Fe и Fe-Cr, исследованных в [3, 4, 9] нельзя проводить, рассматривая эти сплавы как «однофазные». Для этих систем получены прямые данные о распределении состава. Они характеризуют концентрационные неоднородности сплава несколькими пространственными масштабами, наименьший из

них порядка ширины диффузионной межфазной границы (~ нанометра). Это означает, что диффузионное описание в этих системах должно строиться на основе нелинейных уравнений типа Кана-Хилларда, учитывающих пространственные

<sup>1</sup>Термин «однофазный» сплав здесь понимается с точки зрения диффузионного описания, т.е. как сплав у которого коэффициент взаимной диффузии компонент положителен при всех составах.

корреляции состава. Одновременно уравнения должны учитывать внешнее воздействие, смещающее сплав от равновесия (потоки вакансий). Последние исследования наноразмерных металлических кластеров показывают, что их термодинамические и кинетические свойства существенно зависят от многочастичного взаимодействия атомов [10]. С позиций диффузионного описания это означает необходимость учета пространственных корреляций состава неоднородного сплава.

Наиболее приемлемым подходом к описанию диффузии для реализации поставленной цели работы является метод неравновесного дырочного газа Гурова К.П. [11]. Он позволяет включить при описании взаимной диффузии потоки вакансий, смещающие сплав от равновесия, и исследовать ситуации резкого изменения концентрации вакансий. В традиционном варианте метода внешние источники вакансий отсутствуют [12], однако их включение в модель легко выполняется введением соответствующих граничных условий к уравнениям диффузии. Но при этом становится необходимой проверка подхода с точки зрения выполнения второго начала термодинамики. Она выполнена сопоставлением выражений для диффузионных потоков, полученных в рамках нового варианта модели неравновесного дырочного газа, с соответствующими выражениями теории Онзагера. Онзагеровские кинетические коэффициенты были выражены через коэффициенты уравнений теории неравновесного дырочного газа. Оказалось, что ограничения, наложенные на кинетические коэффициенты вторым началом термодинамики, выполняются для «однофазного» сплава, у которого коэффициент взаимной диффузии Назарова-Гурова [12] положителен при всех составах. При описании диффузии в сплавах с коэффициентом взаимной диффузии, принимающим отрицательные значения в некотором интервале составов, требования, налагаемые вторым началом термодинамики, не выполняются. Аналогичная ситуация возникает при описании спинодального распада. В теории Кана-Хилларда она находит решение на основе учета нелинейных членов уравнения диффузии, что выводит описание диффузии за рамки линейной теории Онзагера. Таким образом, для описания кинетики сплавов в «двухфазной» области необходим отказ от ограничений, наложенных линейной теорией вне зависимости от того, учитываются или нет потоки вакансий.

◊Вторая глава◊ Во второй главе диссертации проведено обобщение теории неравновесного дырочного газа, учитывающее пространственные корреляции состава. В качестве исходного пункта взято выражение для потока компоненты сорта  $\alpha$ , полученное К.П. Гуровым [11], записанное в конечно-разностной форме для системы отсчета, связанной с кристаллической решеткой:

$$J'_\alpha = a^{-1} \{ \omega'_\alpha(x) C_\alpha(x) C_V(x+a) - \omega'_\alpha(x+a) C_\alpha(x+a) C_V(x) \}, \quad \alpha = A, B, \quad (2)$$

где  $\omega'_\alpha$  - подвижность компоненты  $\alpha$ ,  $\omega'_\alpha \sim \nu a^2$  м<sup>2</sup>/с,  $\nu$  - частота колебаний атома,  $a$  - параметр решетки.  $C_\alpha$  и  $C_V$  - концентрации компоненты и вакансии соответственно, нормированные на число узлов решетки:  $C_A + C_B + C_V = 1$ ,  $C_V \ll 1$ . Для потоков выполняется условие  $J'_A + J'_B + J'_V = 0$ . Аргументы функций взяты в соседних плоскостях кубической решетки, перпендикулярных направлению потока. В исходном варианте теории дырочного газа подвижности компонент рассматриваются как локальные функции концентрации без учета возможности пространственных корреляций состава. Это ограничение не позволяет описывать гетерогенные сплавы. Отказ от него проводится в общем виде, для чего принимается, что подвижности компонент зависят от функционала концентрации  $\omega'_\alpha = \omega'_\alpha(\sigma_\alpha)$ . Вид функционала задан выражением

$$\sigma_\alpha(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_\alpha(x') \tilde{\delta}(x-x') dx' \approx C_\alpha(x) + \Lambda^2 \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial x^2} + \dots; \quad \Lambda^2 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \tilde{\delta}(|x|) dx \sim R^2, \quad (3)$$

где ядро функционала  $\tilde{\delta}(x-x')$  - дельтаобразная функция (четная в отсутствие у сплава выделенного направления), отличная от нуля только в сфере радиуса  $R$ . Пространственный масштаб корреляций состава  $R$  имеет порядок величины, равный ширине диффузной межфазной границы. Разложение функционала (3) проведено по малому параметру  $(R/L)$ , где  $L$  - расстояние между источником и стоком вакансий.

При существовании предела  $\lim_{R \rightarrow 0} \omega'_\alpha(\sigma_\alpha) = \omega'_\alpha(C_\alpha)$  выражения теории сводятся к традиционному варианту модели неравновесного дырочного газа. Разложение правой части (2) по малым параметрам  $(R/L)^2$  и  $(a/L)$  с точностью до линейных членов приводит к выражению для потока компоненты с членом,

пропорциональным третьей производной от концентрации компоненты, вид которого типичен для нелинейного члена потока в теории Кана-Хилларда.

Диффузионные потоки определены в системе отсчета, связанной с веществом, и поэтому  $J_A + J_B = 0$ , где  $J_i = J'_i - uC_i$  ( $i=A, B, V$ ) и скорость конвективного переноса  $u = -J_V$ . Исключая скорость конвективного переноса, получаем

$$J_A = -\Lambda^2 C_V C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_V} \left( \frac{d \ln \omega'_A}{dC_A} + \frac{d \ln \omega'_B}{dC_B} \right) \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3} - D_G \frac{\partial C_A}{\partial x} - \frac{\omega'_A - \omega'_B}{D_V} C_A C_B J_V, \quad (4)$$

здесь

$$D_G = C_V \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_V} g_G, \quad g_G = \left( 1 + C_A C_B \left( \frac{d \ln \omega'_A}{dC_A} + \frac{d \ln \omega'_B}{dC_B} \right) \right) \quad (5)$$

$D_G$  - коэффициент взаимной диффузии Назарова-Гурова,  $g_G$  - термодинамический множитель,  $D_V = C_A \omega'_A + C_B \omega'_B$  - коэффициент диффузии вакансий  $D_V = C_A \omega'_A + C_B \omega'_B$  [12]. Связь термодинамического множителя со свободной энергией [11] позволяет записать диффузионный поток в виде

$$J_A = -C_V C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_V} \left\{ \Lambda^2 \frac{\partial^2 f_{\text{ид}}}{\partial C_A^2} \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3} + \frac{\partial^2 f}{\partial C_A^2} \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_V \frac{\omega'_A - \omega'_B}{\omega'_A \omega'_B} \frac{J_V}{C_V} \right\}, \quad (6)$$

где  $f = F^1/kT$ ,  $F^1$  - свободная энергия сплава, отнесенная к одной частице,  $f_{\text{ид}} = f - f_{\text{ид}}$ ,  $f_{\text{ид}} = C_A \ln C_A + C_B \ln C_B$  - относительная свободная энергия идеального твердого раствора. При  $\Lambda \rightarrow 0$  выражение (6) переходит в известное выражение теории дырочного газа. Для регулярного твердого раствора:  $f_{\text{рег}} = f_{\text{ид}} + 0.5\Psi C_A(1 - C_A)$ , где  $\Psi = 2ZE_{\text{см}}/kT$ ,  $Z$  - координационное число,  $E_{\text{см}} = \Phi_{AB} - 0.5(\Phi_{AA} + \Phi_{BB})$  - энергия смещения сплава и  $\Phi_{ij}$  - парные потенциалы атомов. Термодинамический множитель получаем в виде  $g_G = (1 - \Psi C_A C_B)$ , известном из литературы [14], а для диффузионного потока имеем

$$J_A = -C_V C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_V} \left\{ \Lambda^2 \Psi \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3} + (1 - \Psi C_A C_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_V \frac{\omega'_A - \omega'_B}{\omega'_A \omega'_B} \frac{J_V}{C_V} \right\}. \quad (7)$$

При  $\omega'_A = \omega'_B$  (и при  $J_V = 0$ ) выражение (7) принимает форму выражения, полученного в микроскопической теории диффузии, построенной в модели прямых обменов атомами [13]. Таким образом, для (6) выполняются все известные пре-

дельные случаи. В то же время оно позволяет анализировать процессы в сплаве с постоянно действующими источниками вакансий, имеющем область термодинамической неустойчивости ( $g_C < 0$ ).

Используя уравнения неразрывности, получаем систему уравнений нелинейной диффузии

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \Lambda^2 C_V C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_V} \frac{d \ln(\omega'_A / \omega'_B)}{d C_A} \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3} + C_V \tilde{D}_G \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\omega'_A - \omega'_B}{D_V} C_A C_B J_V \right), \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_V \frac{\partial C_V}{\partial x} - C_V (\omega_A - \omega_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} \right). \quad (9)$$

Введены величины, не зависящие от концентрации вакансий:  $\tilde{D}_G = D_G / C_V$  и  $\omega_i = \omega'_i (1 + d \ln \omega'_i / d \ln C_i)$  - подвижности, учитывающие неидеальность сплава.

Коэффициенты уравнений, стоящие перед членами, содержащими производным от концентрации компоненты пропорциональны концентрации вакансий и малы по сравнению с коэффициентами, стоящими перед градиентом концентрации вакансий. Величина концентрации вакансий в области источника при ИПД может меняться от равновесного значения  $\sim (10^{-17} - 10^{-22})$  до предела Линдемана  $\sim 0.05$ , когда происходит разрушение/создание кристаллической решетки. Поэтому у сплавов замещения имеются два сильно различающихся временных масштаба:  $\tau_D = L^2 / C_V \tilde{D}_G$ ,  $\tau_V = L^2 / D_V$ , причем первый из них в ходе процесса генерации вакансий сам меняется в широких пределах. В результате: 1) скорость эволюции вакансионной подсистемы (обратно пропорциональна  $\tau_V$ ) всегда много больше скорости эволюции химического состава сплава (обратно пропорциональна  $\tau_D$ ); 2) величина скорости эволюции химического состава во время генерации вакансий (обратно пропорциональна  $\tau_{Ds} = L^2 / C_V^m \tilde{D}_G$ , где  $C_V^m$  - пиковая концентрация в области источника вакансий) значительно превышает ее значение в равновесных условиях (которое обратно пропорционально  $\tau_{De} = L^2 / C_V^e \tilde{D}_G$ , где  $C_V^e$  - равновесная концентрация вакансий). Первое обстоятельство означает, что за время изменения концентрации вакансий от  $C_V^e$  до  $C_V^m$  и обратно, т.е. в процессе «включения» и «выключения» источников вакансий, распределение состава сплава не успевает измениться. Второе обстоя-

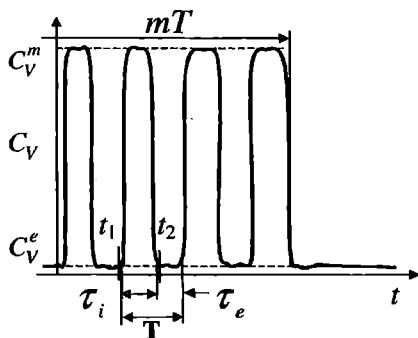


Рис. 2. Модельная зависимость от времени концентрации вакансий в области их источника.

Главе 1. Величины  $T, \tau_i, \tau_e$  и максимальное значение концентрации  $C_V^m$  рассматриваются как средние для серии импульсов. На временные масштабы процессов наложим ограничения:

$$\tau_v < \tau_i \ll \tau_{Ds} < m\tau_i \leq mT \ll (T_h, T_{exp}) \ll \tau_{Dc}, \quad (10)$$

здесь  $m$  – число импульсов вакансий, испускаемых источником в процессе генерации,  $T_h$  – характерное время изменения расположения источников/стоков вакансий относительно зерен поликристалла в ходе пластического течения,  $T_{exp}$  – время проведения эксперимента. Условия (10) позволяют построить эффективные уравнения диффузии для компонент сплава во время действия импульсного источника вакансий

$$\frac{\tau_i}{T} \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \Lambda^2 \langle C_V \rangle C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_V} \frac{d \ln(\omega'_A / \omega'_B)}{d C_A} \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3} + \langle C_V \rangle \bar{D}_G \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\omega'_A - \omega'_B}{D_V} C_A C_B \langle J_V \rangle \right\}, \quad (11)$$

где  $\bar{t} = mT$  – «медленное» время. Средние по времени импульса величины

$$\langle C_V \rangle = \frac{1}{\tau_i} \int_{t_1}^{t_2} C_V(\tau, x) d\tau, \quad \langle J_V \rangle = \frac{1}{\tau_i} \int_{t_1}^{t_2} J_V(\tau, x) d\tau. \quad (12)$$

Подынтегральные функции в (12) являются решениями уравнения (9) при фиксированном распределении состава. Тогда уравнение (9) можно рассматривать как линейное и при его решении можно использовать преобразование Лапласа-

тельство означает, что оно оказывается «замороженным» после прекращения генерации вакансий.

Качественный вид предполагаемой зависимости концентрации вакансий в области источника показан на Рис. 2. Он моделируется на основе анализа экспериментальных данных о ходе холодной ИПД, проведенного в



Карсона. Это позволяет показать, что при условии  $C_V^m \gg C_V^e \langle C_V \rangle$  является стационарное распределение концентрации вакансий, рассчитанное при постоянном значении концентрации вакансий в источнике, равном  $C_V^m$ , и фиксированном в момент  $\bar{t}$  распределении состава. Положим, что коэффициент диффузии вакансий не зависит от состава, и пренебрежем вторым членом в правой части уравнения (9), тогда  $\langle C_V(x) \rangle$ ,  $\langle J_V \rangle$  не зависят от «медленного» времени, если параметры импульсов вакансий в среднем постоянны. Тогда величина  $\langle J_V \rangle$  становится фиксированным параметром, а  $\langle C_V \rangle$  определяется из уравнения

$$\frac{d\langle C_V \rangle}{dx} = -\frac{\langle J_V \rangle}{D_V}. \quad (13)$$

В этом случае при отсутствии потоков вещества через границы, т.е.  $\langle J_A \rangle = 0$ , эволюция распределения состава приводит к установившемуся распределению состава, описываемому уравнением

$$\Lambda^2 C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_V} \frac{d \ln(\omega'_A / \omega'_B)}{dC_A} \frac{d^3 C_A}{dx^3} + \tilde{D}_G \frac{dC_A}{dx} = -\frac{\langle J_V \rangle}{\langle C_V \rangle} C_A C_B \frac{\omega'_A - \omega'_B}{D_V}, \quad (14)$$

которое зависит только от средних характеристик импульсов вакансий. Таким образом, эволюция распределения состава под действием постоянного импульсного источника вакансий приводит к установившемуся распределению состава, которое не зависит от формы, длительности импульсов и длительности интервала между ними при выполнении условия  $C_V^m \gg C_V^e$ .

Этот вывод подтверждается результатами численного решения уравнений, описывающих эволюцию распределения состава в сплаве с постоянно действующими импульсными источниками вакансий, которые проиллюстрированы Рис. 3а. Из Рис. 3б. видно, что возникшее при генерации вакансий неоднородное неравновесное распределение состава практически «заморожено» после прекращения генерации вакансий при  $C_V^m / C_V^e = 10^3$ .

Независимость вида установившихся распределений состава сплава от конкретных подробностей генерации вакансий приводит к важному выводу: вид установившихся распределений состава при холодной ИПД не зависит от ее хода деталей, если она обеспечивает мгновенное локальное пересыщение ва-

кансиями более  $10^2$ .

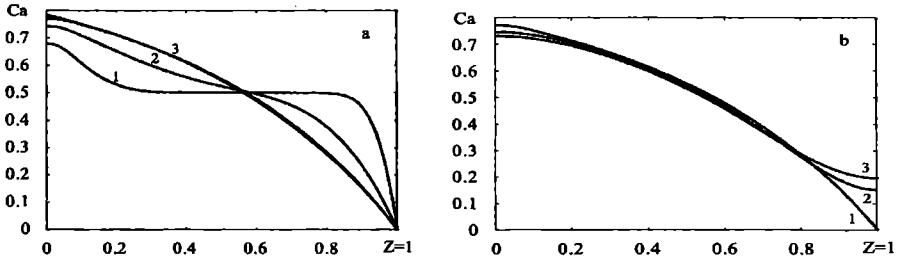


Рис. 3. а) Эволюция распределения состава однофазного сплава под действием импульсного источника вакансий.  $C_v^m = 0.01$ ;  $C_v^m / C_v^e = 10^3$ ;  $\omega'_A / \omega'_B = 50$ ;  $C_{A0} = 0.5$ . Кривые 1, 2 и 3 соответствуют прохождению 100, 300 и 700 импульсов вакансий. Стационарное распределение состава, вычисленное при постоянной концентрации вакансий в области источника, равной  $C_v^m = 0.01$  с точностью до 1%, совпадает с кривой 3. б) Релаксация сплава к однородному состоянию. Начальная кривая 1 соответствует распределению состава, изображенному кривой 3 на Рис. 3. а. Кривые 2 и 3 рассчитаны на моменты времени после начала релаксации с длительностью, эквивалентной  $10^4$  и  $2 \cdot 10^4$  импульсов соответственно.

◇Третья глава◇ В третьей главе диссертации проводится систематическое исследование стационарных состояний сплава в «однофазной» области, заданной условием  $g_G > 0$ , при выполнении которого член с производной третьего порядка в уравнении (14) можно отбросить. Записывая систему уравнений стационарной диффузии (она задана условиями  $J_A = 0$ ,  $J_v = const$ ) в переменных  $C_A$ ,  $Y = dC_A/dX$ , где безразмерная координата  $X = x/L$ , получаем

$$\frac{dC_A}{dX} = Y, \quad (15)$$

$$\frac{dY}{dX} = -Y^2 \frac{P(C_A)}{Q(C_A)}. \quad (16)$$

$Q(C_A) = C_A(1 - C_A)(\omega'_A - \omega'_B)$ ,  $P(C_A) = D_v + Q(C_A)d \ln(\omega'_A \omega'_B g_G) / dC_A$  - функции состава, определяющие общие свойства стационарных состояний «однофазного» сплава. Нулям функции  $Q(S_i) = 0$  соответствуют составы  $C_A = S_i$ , разбивающие интервал  $(0, 1)$  на части, границы которых не могут пересекать стационарные кривые распределения состава. Нули функции  $P(Z_j) = 0$  определяют составы  $C_A = Z_j$ , при которых кривые распределения состава имеют точки перегиба. Ход кривых распределения состава в окрестности значения concentra-

ции компоненты  $C_A = S_i$  определяется знаком функции  $P(C_A)$  в этой окрестности. На концах интервала  $(S_i, S_{i+1})$  где  $Q(S_i) = 0$ ,  $Q(S_{i+1}) = 0$  имеем  $P(S_i) = D_V(S_i)$ ,  $P(S_{i+1}) = D_V(S_{i+1})$  и поскольку  $D_V > 0$ , то получаем  $P(S_i), P(S_{i+1}) > 0$ . Отсюда следует, что на интервале составов с постоянным знаком  $Q(C_A)$  может быть только четное число составов, при которых  $P(C_A) = 0$ . Таким образом, любая кривая распределения состава целиком лежит в интервале составов, на концах которого функция  $Q(C_A)$  обращается в нуль, и в каждом из таких интервалов может быть только четное число составов, в которых кривые распределения имеют точку перегиба. Для сплавов с

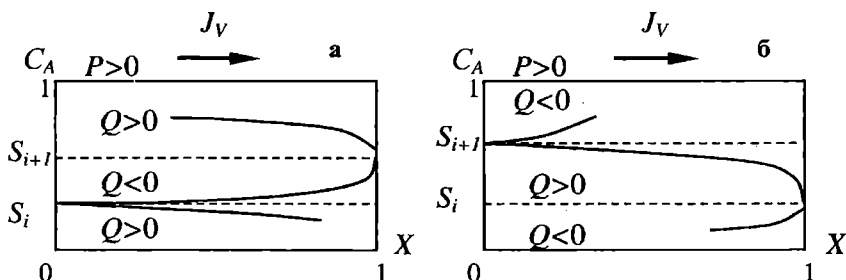


Рис. 4. Ход стационарных кривых распределения состава на интервале постоянного знака  $Q(C_A)$  -  $(S_i, S_{i+1})$  и в его окрестностях для базовых режимов.

$P(C_A) > 0$  при всех составах кривые  $C_A(X)$  не имеют точек перегиба. В этой ситуации приходим к одному из двух простейших (базовых) режимов, показанных на Рис. 4, в которых градиент концентрации компоненты монотонно растет при смещении от источника вакансий к стоку, а концентрация компоненты монотонно растет или падает в зависимости от соотношения знаков  $Q(C_A)$  и  $P(C_A)$ .

Кривая распределения состава для произвольного режима стационарной диффузии получается из кривой базового режима добавлением необходимого четного числа составов, при которых появляются точки перегиба. Кривая распределения состава с четным числом точек перегиба на среднем интервале постоянного знака функции  $Q(C_A)$  представлена на Рис. 5.

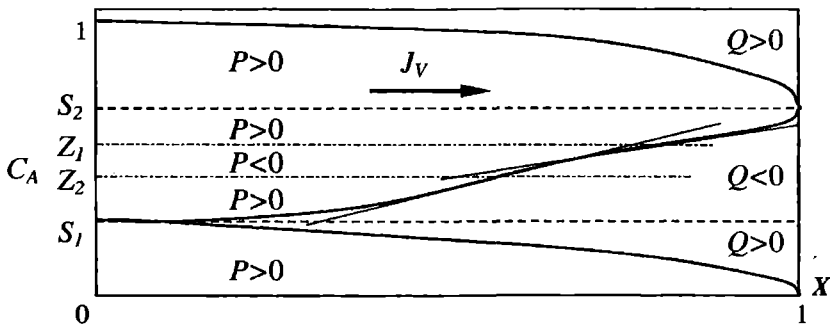


Рис. 5. Качественный вид стационарных кривых распределения состава сплава при двух нулях  $Q(C_A)$  на интервале  $(0, 1)$  и двух нулях  $P(C_A)$  на среднем интервале постоянного знака  $Q(C_A)$ .

Проведенный анализ дает исчерпывающее представление о качественном виде стационарных распределений состава сплава с произвольными зависимостями подвижностей от состава, т.е. сплава с произвольными термодинамическими свойствами.

Система уравнений (15), (16) второго порядка и формально требует двух граничных условий, но в неявной форме она содержит параметр – поток вакансий  $J_V$ . Поэтому для однозначного определения распределения состава и концентрации вакансий при решении системы (15), (16) необходимо иметь три граничных условия. В качестве этих условий могут выступать: концентрация вакансий в стоке -  $C_V^e$ , отношение концентрации вакансий в источнике к ее значению в стоке -  $C_V^m / C_V^e$  и среднее содержание одной из компонент сплава -  $\bar{C}_A$ . Исследование зависимости вида стационарных распределений состава от параметров граничных условий в общем виде затруднено сложностью их вида. Оно проведено численно для трех вариантов выбора зависимостей от состава функций (в т.ч.  $Q(C_A)$ ), определяющих характер граничных условий. В первом случае проводилось численное решение системы уравнений (15), (16) с характеристическими функциями состава  $Q(C_A)$  и  $P(C_A)$ , заданными формально, зависимостями в виде полиномов концентрации, обеспечивающих выбранное число нулей на интервале  $(0, 1)$ . Во втором случае вид характеристических функций

определялся из их связей с подвижностями компонент сплава, вычисленными для регулярного твердого раствора по схеме, предложенной в Главе 2. В этом случае выбор параметров модели регулярного твердого раствора предопределял наличие и положение нулей этих функций. Третьему случаю соответствовал выбор для сплава модели идеального твердого раствора. В этом варианте подвижности компонент не зависят от состава, а характеристические функции не имеют нулей внутри интервала (0, 1). На Рис. 6 представлены зависимости распределения состава от относительного перепада концентрации вакансий для каждого из трех упомянутых вариантов. Во всех трех случаях взяты ситуации, когда функция  $Q(C_A)$  не меняет знака, т.е. при постоянном знаке разности подвижностей компонент сплава.

Из Рис. 6 видно, что во всех случаях зависимость кривых распределения состава от относительного пересыщения вакансий одинакова: рост относительного пересыщения вакансий сопровождается монотонным удалением распределения состава от однородного, при  $C_V^m/C_V^e > 10^2$  дальнейший рост пересыщения вакансий перестает влиять на вид распределений. Если при этом  $\omega'_A/\omega'_B > 10$ , то стационарное состояние сплава максимально удалено от однородного. Такие состояния сплава в дальнейшем будем называть «предельными».

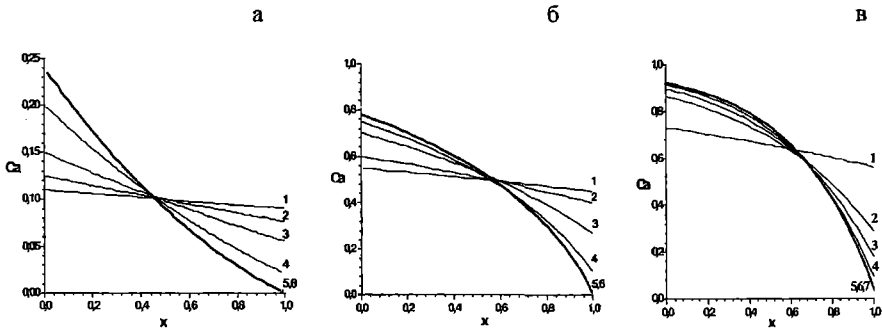


Рис. 6. Зависимость распределений состава от величины относительного пересыщения вакансий  $s$ . а) Формальный вид зависимости:  $Q=C_A(1-C_A)(C_A+0.3)(C_A+0.6)$ ;  $\bar{C}_A=0.1$ ;  $C_V^m/C_V^e=1.2, 1.5, 2.4, 7.4, 131.8, 28694874.0$ , для кривых 1-6. б) Регулярный твердый раствор с  $\Psi=-2.0$ ;  $\bar{C}_A=0.5$ ;  $C_V^m/C_V^e=1.4, 1.9, 4.2, 16.3, 5226.7, 42118.9$  для кривых 1-6. в) Идеальный твердый раствор при  $\omega'_A \gg \omega'_B$ ;  $\bar{C}_A=0.65$ ;  $C_V^m/C_V^e=1.3, 3.0, 5.0, 10, 100, 1000, 1000000$  для 1-7.

На Рис. 7 показаны семейства кривых распределения состава сплава в предельных состояниях для трех ситуаций при неизменном знаке функций  $Q(C_A)$ . Они демонстрируют типичное поведение: при росте содержания компоненты в образце ее содержание монотонно растет во всех областях сплава. Такой характер поведения предельных распределений состава не зависит от термодинамической модели сплава и ее параметров.

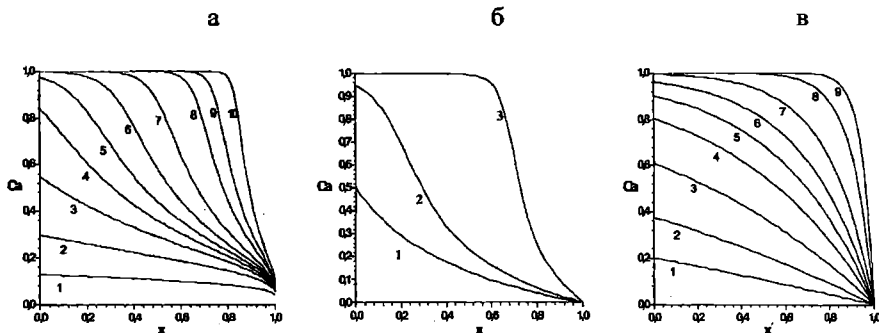


Рис. 7. Зависимость предельных распределений состава от среднего состава сплава (состава образца). а) Формальный вид зависимости:  $Q=C_A(1-C_A)(C_A+0.3)(C_A+0.6)$ ;  $C_V^m/C_V^c = 100$ ;  $\bar{C}_A = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9$  для кривых 1-10. б) Регулярный твердый раствор с  $\Psi = 2.0$ ;  $C_V^m/C_V^c > 20$ ;  $\bar{C}_A = 0.17, 0.35, 0.75$  для кривых 1-3. в) Идеальный твердый раствор при  $\omega'_A \gg \omega'_B$ ;  $C_V^m/C_V^c > 100$ ;  $\bar{C}_A = 0.10, 0.20, 0.35, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$  для кривых 1-9.

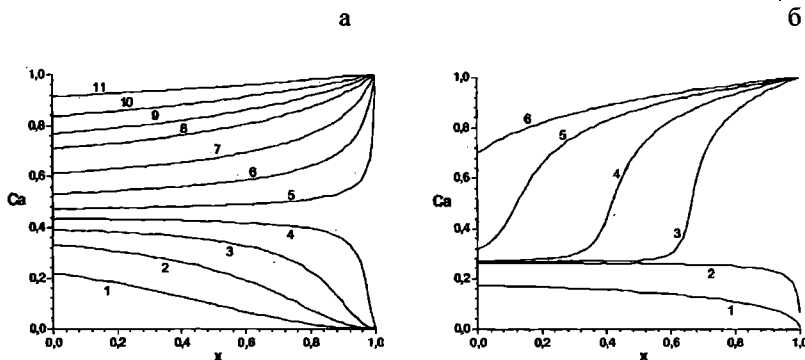


Рис. 8. Зависимость предельных распределений состава от среднего состава сплава (состава образца). а) Формальный вид зависимости:  $Q=C_A(1-C_A)(C_A-0.45)(C_A+0.6)$ ;  $C_V^m/C_V^c > 100$ ;  $\bar{C}_A = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95$  для кривых 1-11. б) Регулярный твердый раствор с  $\Psi = 3.0$ ;  $C_V^m/C_V^c > 20$ ;  $\bar{C}_A = 0.14, 0.25, 0.47, 0.63, 0.80, 0.89$  для кривых 1-6.

На Рис. 8 приведены семейства кривых распределения состава в предельных состояниях для случая, когда подвижности компонент один раз меняют знак в интервале (0, 1). Они демонстрируют тот же тип поведения, что и семейства кривых на Рис. 7, т.е. рост содержания компоненты в образце в целом сопровождается монотонным ростом ее содержания во всех сечениях образца. Слабая вариация вида семейств предельных кривых распределения состава связана с наличием точек перегиба и их расположением на оси составов (сравни Рис. 8.а и Рис. 8.б).

Для многих металлических систем подвижности компонент различаются более чем на порядок и знак их разности не меняется во всем диапазоне составов. Для этих систем зависимость предельных кривых распределения от среднего состава приобретает универсальный характер, а вид семейства кривых близок к его виду для идеального твердого раствора (см. Рис. 7). Этот вывод (вместе с выводом предыдущей главы о независимости вида установившихся распределений состава от детальной картины пластической деформации, если она обеспечивает относительное пересыщение вакансий более  $10^2$ ) указывает на универсальный характер свойств пластически деформируемых наноструктурных сплавов, чувствительных к распределению их химического состава для сплавов при большой разнице подвижностей компонент.

♦Четвертая глава♦ В четвертой главе анализируется нелинейная диффузия в сплавах с постоянно действующими источниками вакансий при наличии у них областей термодинамической неустойчивости (где  $g_G < 0$ ). При этом в уравнении (14) нельзя отбрасывать член со старшей производной. Систему стационарных уравнений запишем в виде

$$\gamma^2 \frac{d^2 f_{исб}}{dC_A^2} \frac{d^3 C_A}{dY^3} + \frac{d^2 f}{dC_A^2} \frac{dC_A}{dY} = - \frac{C_A (1 - C_A) (\omega_A^0 + \omega_B^0) (\omega'_A - \omega'_B)}{C \bar{D}_G(C_A)}, \quad (17)$$

$$\frac{dC}{dY} = - \frac{\omega_A^0 + \omega_B^0}{D_v} + \frac{C}{D_v} \left( \omega'_A - \omega'_B + C_A \frac{d\omega'_A}{dC_A} - C_B \frac{d\omega'_B}{dC_B} \right) \frac{dC_A}{dY}, \quad (18)$$

здесь:  $Y = XJ_v L / C_v^e (\omega_A^0 + \omega_B^0)$ ,  $C = C_v / C_v^e$ ,  $\gamma = J_v R / C_v^e (\omega_A^0 + \omega_B^0)$ ,  $\omega_{A,B}^0$  - подвижности в чистых металлах. Наличие члена с третьей производной приводит к тому, что система уравнений описывает сглаженные распределения состава в

областях обострения решения, где термодинамический множитель меняет знак. Как известно из теории диффузии в сплавах его обращение в нуль происходит на спинодали [14]. При выводе выражения для потока (4) множитель при третьей производной концентрации компоненты рассматривался как малая величина, поэтому и здесь  $\gamma$ - малая величина. Задачи такого рода известны в теории сплошных сред (теории пограничного слоя и теории ударных волн) как сингулярно возмущенные, они описывают ситуации с участками резкого перехода от одной области гладкого решения к другой. Здесь такому переходу соответствуют диффузная межфазная граница и концентрационные волны. В теории сингулярно возмущенных задач используются методы разложения по малому параметру исходных уравнений и уравнений, получаемых из них растяжением координаты:  $Z = Y/\gamma$ . В переменных  $Z$  и  $C = C_V/C_V^e$  уравнения имеют вид

$$\frac{d^2 f_{\text{изб}}}{dC_A^2} \frac{d^3 C_A}{dZ^3} + \frac{d^2 f}{dC_A^2} \frac{dC_A}{dZ} = -\gamma \frac{C_A(1-C_A)(\omega_A^0 + \omega_B^0)(\omega'_A - \omega'_B)}{C\bar{D}_G(C_A)}, \quad (19)$$

$$\frac{dC}{dZ} = -\gamma \frac{\omega_A^0 + \omega_B^0}{D_V} + \frac{C}{D_V} \left( \omega'_A - \omega'_B + C_A \frac{d\omega'_A}{dC_A} - C_B \frac{d\omega'_B}{dC_B} \right) \frac{dC_A}{dZ}. \quad (20)$$

Типичной особенностью сингулярно возмущенных задач является слабая зависимость структуры решения в области обострения от возмущений, создаваемых на внешних границах областей, окружающих область обострения. Здесь она проявляется в том, что при  $\gamma \rightarrow 0$  распределение состава перестает зависеть от распределения вакансий. Двойное интегрирование уравнения (19), записанного в нулевом приближении (при  $\gamma = 0$ ), приводит к обобщенному уравнению теории модулированных структур Хачатуряна

$$\frac{\gamma^2}{2} \left( \frac{dC_A}{dX} \right)^2 = U(C_A) - \mu C_A - E, \quad (21)$$

где  $\mu$ ,  $E$  - постоянные интегрирования, а «потенциальная» функция концентрации определена в виде

$$U(C_A) = - \iint \left( \frac{d^2 f / dC_A^2}{d^2 f_{\text{изб}} / dC_A^2} \right) dC'_A dC_A. \quad (22)$$

Для регулярного твердого раствора уравнение (21) совпадает с уравнением теории модулированных структур Хачатуряна [15] с точностью до постоян-



ного множителя  $\Psi$  в левой части последнего. Уравнение (21) является аналогом уравнения теории нелинейных колебаний материальной точки в потенциальной яме и для него удобны графические методы анализа. Решение уравнения (21) существует только в области составов, для которых его правая часть положительна. При значениях концентрации, обращающих в нуль правую часть (21), кривая распределения состава  $C_A(X)$  имеет экстремумы, т.е. уравнение (21) описывает модулированные структуры. Связь между концентрациями в точках поворота  $C_{A1,2}$  и длиной волны дает выражение

$$\frac{l}{L} = \sqrt{2} \cdot \gamma \cdot \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{\sqrt{U(C_A) - \mu C_A - E}}. \quad (23)$$

В [15] постоянные  $\mu$ ,  $E$  задаются формально, в нашем случае, как показано в диссертации, они выражаются через малый параметр  $\gamma$ :  $\mu = a_\mu \cdot \gamma$ ,  $E = E_e + a_E \cdot \gamma$ , величина которого пропорциональна потоку вакансий.  $E_e$  - значение постоянной, соответствующее состоянию равновесия,  $a_\mu$ ,  $a_E$  - параметры теории. Уравнение  $y = \mu C_A + E$  задает положение прямой (далее обозначаемой прямой  $y(C_A)$ ), пересечение которой с графиком «потенциальной» функции концентрации определяет составы в точках поворота (точках экстремума) кривой распределения состава.

На Рис. 9 приведена схема, поясняющая возникновение различных режимов модулированной структуры для регулярного твердого раствора, когда  $U(C_A) = f(C_A)/\Psi$ . Невозмущенная межфазная граница, соответствующая равновесному сплаву, возникает при положении прямой  $y(C_A)$ , заданном уравнением  $y(C_A) = E_e$ . В качестве удобной характеристики степени отклонения сплава от равновесия выбрана величина  $\delta \sim \gamma/(\Psi - 4)$ . Ее диапазоны задают режимы возмущения сплава потоком вакансий, различие между которыми имеет резко выраженный количественный характер.

Диапазону  $I. \delta \leq \delta_L \ll \delta_{\max}$  отвечают состояния слабого возмущения диффузной межфазной границы, при котором между источником и стоком вакансий размещается только один полупериод волны. Следующим трем диапазонам

соответствует режим модулированных структур: II.  $\delta_L \leq \delta$  и  $\delta - \delta_L \ll 1$  - длина волны меняется при постоянной амплитуде; III.  $\delta_L < \delta < \delta_{\max}$  - длина волны и ее амплитуда меняются синхронно; IV.  $\delta_{\max} - \delta \ll 1$  - амплитуда меняется при практически постоянной длине волны.

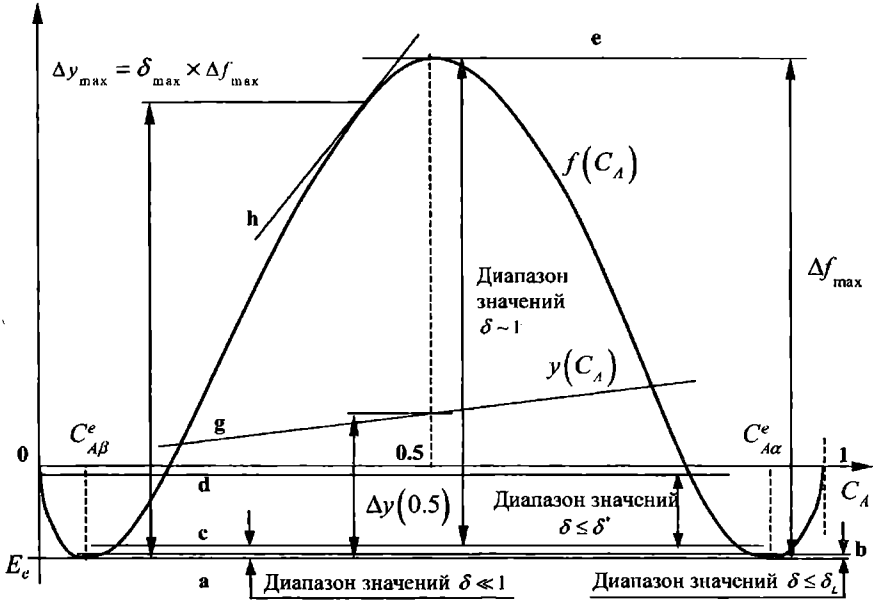


Рис. 9. Схема, иллюстрирующая способ введения диапазонов параметров с различным характером стационарных модулированных структур.  $f(C_A)$  - относительная свободная энергия сплава. Буквами а, b, с, d, е обозначены положения прямой  $y(C_A) = \mu C_A + E$  при  $\mu = 0$  ( $a_\mu = 0, a_E \neq 0$ ), соответствующие границам, в пределах которых реализуются условия:  $\delta \leq \delta_L \ll 1$ ,  $\delta \ll 1$ ,  $\delta \leq \delta'$ ,  $\delta \sim 1$ . Буквой g обозначено положение прямой  $y(C_A)$  в общем случае  $\mu \neq 0$  ( $a_\mu \neq 0, a_E \neq 0$ ). Буквой е обозначено положение прямой  $y(C_A)$  при частном виде зависимости от  $\gamma$  ( $a_\mu = 0, a_E \neq 0$ ) в момент ее выхода за купол графика относительной свободной энергии при  $\delta = 1$ . Буквой h обозначено положение прямой  $y(C_A)$  при произвольной зависимости от  $\gamma$  ( $a_\mu \neq 0, a_E \neq 0$ ) в момент ее выхода за купол графика относительной свободной энергии.

На Рис. 10 приведены распределения состава, соответствующие второму ( $\delta \leq 10^{-10}$ ,  $\delta = 9.4 \cdot 10^{-5}$ ) и четвертому ( $\delta = 0.9388$ ,  $\delta = 0.99999$ ) режимам, полученные численным решением уравнения (21) для твердого регулярного раствора.

Прямые численные расчеты эволюции регулярного твердого раствора по уравнениям (8), (9) обнаружили, что действие постоянного потока вакансий приводит к появлению концентрационных волн,двигающихся от источника вакансий к стоку, если состав, при котором подвижности компонент сплава равны, попадает в область термодинамически неустойчивых состояний.

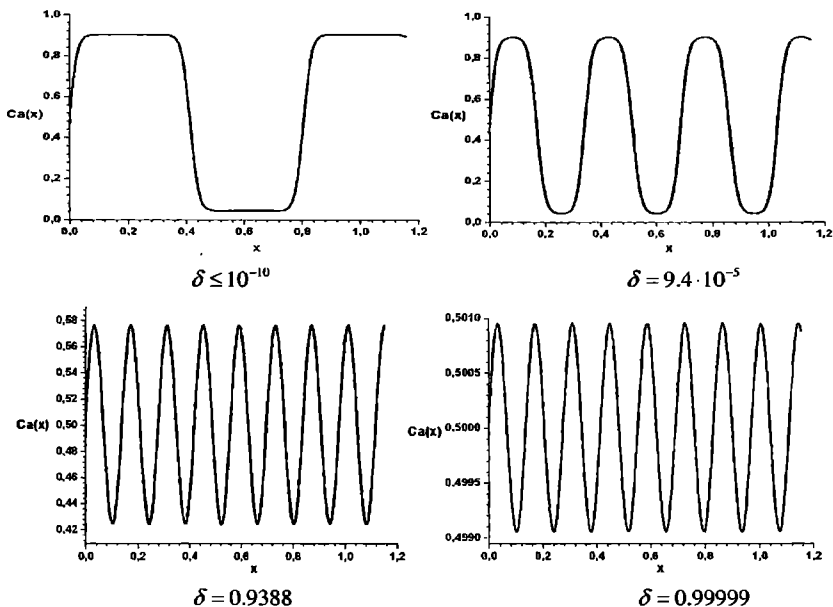


Рис. 10. Стационарные модулированные структуры, возникающие под действием потока вакансий в регулярном твердом растворе с относительной энергией смешения  $\Psi = 5.5$ .

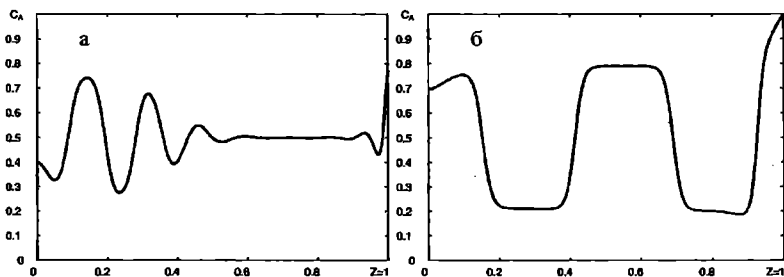


Рис. 11. Эволюция распределения состава регулярного твердого раствора при постоянном пресыщении вакансиями. а) переходная стадия волнового процесса; б) установившаяся концентрационная волна.  $\Psi = 4.62$ ,  $\bar{C}_A = 0.5$ ,  $S = 0.5$ .

На Рис. 11 показана начальная стадия волнового переходного процесса и установившаяся концентрационная волна. Вид установившейся волны не зависит от начального состояния, т.е. описывающая ее система уравнений имеет устойчивый предельный цикл. При действии потока вакансий на равновесный двухфазный сплав и однородный термодинамически неустойчивый сплав одного состава и с одинаковыми микропараметрами возникают одинаковые установившиеся концентрационные волны. Этот результат можно рассматривать как эмпирическое подтверждение устойчивости установившихся волн относительно возмущений состояния сплава.

Анализ параметров волн, как на стадии переходного процесса, так и в установившихся состояниях, показал, что связь между амплитудой и длиной описывается выражением (23) с точностью до постоянного множителя порядка единицы. Это означает, что переходные установившиеся состояния сплава следует рассматривать как результат медленной квазистационарной перестройки распределения состава. Одинаковый характер стационарных модули-

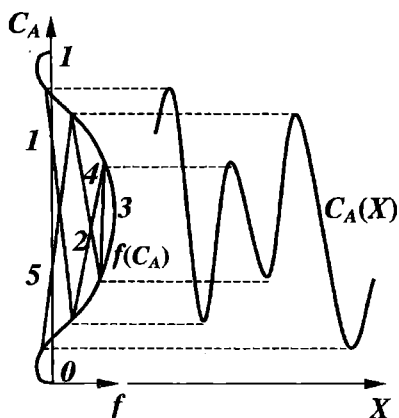


Рис. 12. Схема, поясняющая образование неоднородной модулированной структуры при смещении прямой  $y(C_A) = \mu C_A + E$  (1-5 обозначены различные положения прямой  $y(C_A)$ ) при изменении величины параметров  $\mu$  и  $E$ , зависящих от координаты и времени.

рованных структур и волн как на переходной стадии процесса, так и установившихся волн проявляется при сравнении Рис. 10 и Рис. 11. Таким образом, концентрационные волны в сплаве можно описывать уравнением модулированных структур (21) принимая, что величины  $\mu = \mu(X, t)$  и  $E = E(X, t)$  являются медленными функциями координаты и времени. При их изменении варьируется положение прямой  $y(C_A)$ , а вместе с ним смещаются точки ее пересече-

ния с графиком относительной свободной энергии и, соответственно, меняются мгновенные локальные параметры концентрационной волны.

На Рис. 12 показана схема образования неоднородной концентрационной волны при последовательной смене положения прямой  $y(C_A)$ . Согласно этой схеме зависимость параметров волны от координаты на стадии переходного процесса, показанной на Рис. 11а, возникает при постепенном смещении прямой  $y(C_A)$  от основания кривой относительной свободной энергии к вершине. Установившаяся волна, мгновенное положение которой показано на Рис. 11б, описывается в этой схеме слабой периодической вариацией положения прямой  $y(C_A)$ .

Расчеты эволюции сплава проводились на основе модели регулярного твердого раствора. В общем случае картину волновых процессов определяет не пересечение прямой  $y(C_A)$  с кривой относительной свободной энергии, а ее пересечение с графиком «потенциальной» функции концентрации (22). Вид этой функции для конкретных систем можно установить по известным из литературы зависимостям избыточной свободной энергии сплава от его состава [16]. На Рис. 13 приведены графики «потенциальной» функции концентрации и термодинамического множителя для системы Cr-Co при комнатной температуре.

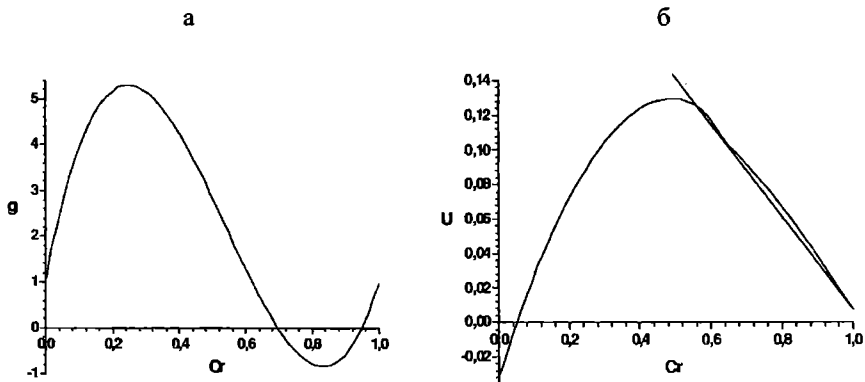


Рис. 13. Cr-Co, T=300K. Зависимости от состава: а) термодинамического множителя; б) «потенциальной» функции концентрации, прямая  $y(C_A)$  в положении, соответствующем термодинамическому равновесию.

Как видно из Рис. 13а, сплав хром-кобальт при комнатных температурах имеет область термодинамической неустойчивости однородных состояний в интервале составов  $\sim(69-95)$  ат.% Cr. При этом его равновесные пределы растворимости соответствуют составам 64 ат.% Cr и 99 ат.% Cr - точки касания прямой  $y(C_A)$  и графика потенциальной функции концентрации (см. Рис. 13б). То есть при комнатной температуре сплав хрома с кобальтом образует однородные твердые растворы в широком диапазоне составов от чистого кобальта до сплава содержащего 64 ат.% хрома и практически не образует однородных твердых растворов кобальта в хrome. Расчет показывает, что купол спинодали в системе Cr-Co лежит при температуре 750K и составе  $\sim 82$  ат.% Cr, т.е. при более высоких температурах хром и кобальт образуют однородные твердые растворы при всех составах.

Кривая  $U(C_A)$  имеет три точки перегиба. Двум соответствуют составы, при которых меняется знак термодинамического множителя. В третьей точке перегиба меняется знак второй производной от относительной избыточной свободной энергии по концентрации. Наличие этих трех точек перегиба предопределяет форму кривой  $U(C_A)$ , в соответствии с которой модулированные структуры в сплаве Cr-Co могут возникать при всех составах. Но их эволюция при отжиге различна в разных диапазонах составов: в интервале 0-64 ат.% Cr термодинамически устойчивы однородные сплавы, а в интервале составов 64-99 ат.% Cr термодинамически устойчивы двухфазные сплавы.

◊**Пятая глава**◊ В пятой главе диссертационной работы проводится анализ экспериментов по механосплавлению порошков чистых металлов систем Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Co, Cu-Co, Cu-Fe и Fe-Cr. Первые три системы анализируются на основе исследованных в Главе 3 предельных состояний «однофазного» сплава, а качественный анализ для трех последних систем потребовал применения представлений о неоднородных модулированных структурах, развитых в Главе 4.

Для систем Ti-Ni, Ti-Cu проведена количественная обработка эмпирической зависимости «фазового» состава от химического состава образца, полученная в [8]. Обработка проведена, исходя из представления об образовании трехзонного наноструктурного сплава для систем с большой разницей атомных радиусов

компонент. В соответствии с этим представлением на последних стадиях механосплавления протекают следующие процессы: холодная ИПД сплавов приводит к перераспределению состава под действием потоков вакансий, сопровождающих процесс перестройки зеренной структуры поликристалла. Между источниками и стоками вакансий возникают области составов, приближающихся к эквиполному. Рост содержания «легирующих» элементов в решетках первичных твердых растворов ведет к увеличению микронапряжений, в решетке сплавов с большой разнице атомных радиусов компонент. Частичная релаксация микронапряжений происходит на границах нанозерен и приближение состава зерен к эквиполному сопровождается уменьшением их размеров, что энергетически выгодно, т.к. понижает концентрационные микронапряжения. В некоторых случаях действие этого механизма может привести к аморфизации сплава по модели Бернала. В областях составов, близких к первичным твердым растворам, образуются пересыщенные твердые растворы. Твердый раствор на основе подвижной компоненты локализован в области источников вакансий. Малоподвижная компонента образует твердый раствор в области стоков вакансий. Между областями твердых растворов расположена «рентгеноаморфная» фаза.

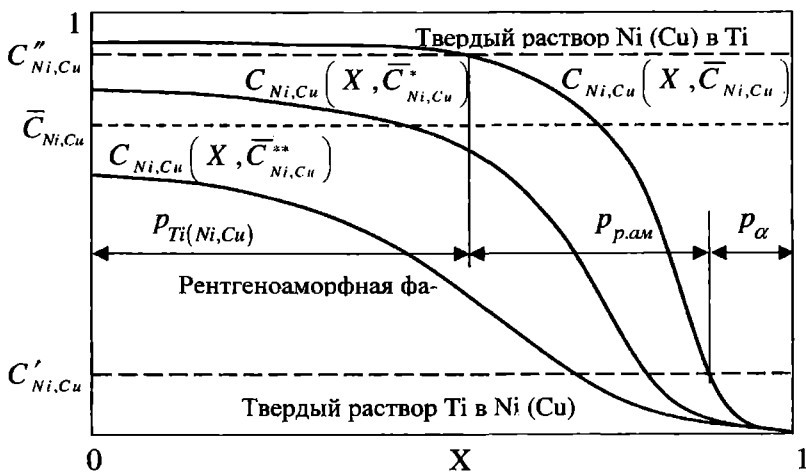


Рис. 14. Схема построения долей фаз неоднородного твердого раствора, как функций среднего содержания подвижной компоненты в образце.

На Рис. 14 приведена схема определения долей «фаз» трехзонного сплава в зависимости от химического состава образца. Доли «фаз» фиксируются точками пересечения кривыми распределения состава границ областей существования твердых растворов. Для кривых, соответствующих различным составам образцов, меняются положения точек пересечения и доли «фаз».

Величина  $C'_{Ni,Cu}$  указывает предельное значение концентрации никеля (меди) в матрице титана, при превышении которого кристаллическая решетка теряет устойчивость, а размер зерен уменьшается до соответствующего рентгеноаморфной фазе. Аналогично,  $C''_{Ni,Cu}$  - граница области существования неоднородного твердого раствора титана в матрице никеля (меди). В соответствии с этой схемой была сформулирована задача определения границ областей существования неоднородных твердых растворов и микропараметров, характеризующих атомное взаимодействие по данным, представленным в Таблице 1. При этом по положению четырех химических составов, соответствующих смене фазового состава, определялись значения четырех параметров: двух границ областей существования неоднородных твердых растворов, относительная энергия смешения компонент сплава и атомная асимметрия парных потенциалов взаимодействия.

Таблица 1. Зависимость фазового состава образца от его химического состава [8].

Химический состав сплава, ат. %	Фазовый состав сплава		
	Ti-Ni, 5ГПа	Ti-Cu, 5ГПа	Ti-Cu, 7ГПа
1	2	3	4
1 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega$	-	-
3 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega$	$\alpha$	$\alpha + \omega$
5 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega$	$\alpha$	$\alpha + \omega$
7 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega$	$\alpha$	$\alpha + \omega$
9 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega$	-	-
10 % (Ni,Cu)	-	$\alpha + p.ам$	$\alpha + \omega + p.ам$
11 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega + p.ам$	-	-
13 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega + p.ам$	$\alpha + p.ам$	$\alpha + \omega + p.ам$
15 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega + p.ам$	$\alpha + p.ам$	$\alpha + \omega + p.ам$
20 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega + p.ам$	$\alpha + p.ам$	$\alpha + \omega + p.ам$
25 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega + p.ам$	$\alpha + p.ам$	$\alpha + \omega + p.ам$
30 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega + p.ам$	$\alpha + p.ам$	$\alpha + \omega + p.ам$
35 % (Ni,Cu)	-	$\alpha + p.ам$	$\alpha + \omega + p.ам$
40 % (Ni,Cu)	$\alpha + \omega + p.ам$	$\alpha + p.ам$	$p.ам$
45 % (Ni,Cu)	-	-	$p.ам$
50 % (Ni,Cu)	$p.ам$	$p.ам$	$p.ам$
55 % (Ni,Cu)	-	-	$p.ам$



1	2	3	4
60 % (Ni,Cu)	<i>p.ам</i> + Ti(Ni)	<i>p.ам</i>	<i>p.ам</i>
65 % (Ni,Cu)	-	-	<i>p.ам</i>
70 % (Ni,Cu)	<i>p.ам</i> + Ti(Ni)	<i>p.ам</i>	<i>p.ам</i>
75 % (Ni,Cu)	-	-	<i>p.ам</i>
80 % (Ni,Cu)	Ti(Ni)	<i>p.ам</i> + Ti(Cu)	<i>p.ам</i> + Ti(Cu)
85 % (Ni,Cu)	-	-	<i>p.ам</i> + Ti(Cu)
90 % (Ni,Cu)	Ti(Ni)	Ti(Cu)	Ti(Cu)
95 % (Ni,Cu)	-	-	Ti(Cu)

Для сплава Ti-Ni были получены следующие границы областей существования пересыщенных твердых растворов:

$$C'_{Ni} = (13.9 \div 14.3) \text{ ат. \% Ni}, C''_{Ni} = (69.8 \div 71.0) \text{ ат. \% Ni}$$

и безразмерная величина разности парных атомных потенциалов, лежащая в диапазоне:  $2Z(\Phi_{Ti,Ti} - \Phi_{Ni,Ni})/kT = (1.0 \div 3.7)$ .

Таблица 2. Результаты численного решения обратной задачи для системы Ti-Cu.

Система	$C'_{Cu}$ ат. %	$C''_{Cu}$ ат. %	$\Psi$	$-\phi$
Ti-Cu (5ГПа)	$12.8 \pm 1.0$	$86.4 \pm 2.0$	$3.49 \pm 0.03$	$1.02 \pm 0.03$
Ti-Cu (7ГПа)	$12.5 \pm 1.0$	$86.0 \pm 1.0$	$3.02 \pm 0.02$	$1.57 \pm 0.02$

Для системы Ti-Cu полученные результаты приводятся в Таблице 2, в ее последнем столбце приведено отношение разности парных атомных потенциалов компонент сплава к энергии смешения компонент  $\phi = -(\Phi_{Ti,Ti} - \Phi_{Cu,Cu})/E_{см}$ .

Величина атомной асимметрии парных потенциалов велика: ее порядок совпадает с порядком энергия теплового движения, приходящейся на одну степень свободы и энергией смешения, приходящейся на один атом сплава. Одним из результатов решения является то, что Cu и Ni определены как подвижные компоненты, а Ti как медленная компонента. Большая атомная асимметрия хорошо согласуется с трехзонной моделью, принятой за основу, согласно которой кристаллическая решетка крупных зерен в области эквиатомных составов неустойчива. Относительная энергия смешения, установленная в системе Ti-Cu меньше четырех, в то время как крупнозеренные сплавы Ti-Cu характеризуются по литературным данным как сплавы с ограниченной растворимостью компонент при комнатной температуре, т.е. их относительная энергия смешения выше 4-х. Понижение энергии смешения наноструктурного сплава по сравнению с крупнозернистым происходит из-за структурной перестройки, сопровождаю-

шейся понижением координационного числа и уменьшением величины парных потенциалов взаимодействия в искаженной решетке.

В сплаве Ti-Co наблюдаются циклические структурно-фазовые превращения [17]. Они находят свое объяснение на основе трехзонной модели, если допустить вариацию соотношения долей «фаз» при изменении направления потока вакансий относительно зеренной структуры. Необходимо так же допустить что время установления распределения состава, время генерации цепочки импульсов вакансий и время смещения источников/стоков вакансий относительно системы зерен одного порядка, т.е. отказаться от ряда принятых ограничений, содержащихся в (10). В этих условиях циклическое изменение соотношения долей «фаз» будет наблюдаться, если Ti - медленная компонента, а кобальт – подвижная и содержание Co в образце лежит вблизи границы устойчивости неоднородного твердого раствора Ti в Co. Система Ti-Co - термодинамический аналог системы Ti-Ni, для которой установлено, что граница устойчивости твердого раствора Ti в Ni лежит в пределах (69.8-71.0) ат. % Ni. Состав сплава  $Ti_{0.25}Co_{0.75}$  лежит вблизи этой границы, а из соотношения атомных радиусов Ti и Co: 1.49 и 1.248 нм соответственно, следует, что Ti медленная, а Co подвижная компоненты.

*Атомные радиусы Si, Ni, Co и Ti известные по литературным данным равны: 1.28, 1.245, 1.248 и 1.49 нм соответственно, что хорошо согласуется с полученными результатами. Соотношение атомных радиусов металлических пар предвещает их структурную перестройку при перераспределении состава, сопровождающуюся понижением относительной энергии смешения так, что в ходе ИПД наноструктурный сплав уходит из области термодинамической неустойчивости.*

Другая ситуация реализуется для систем Cu-Fe, Cu-Co и Fe-Cr, для которых после ИПД и последующего отжига зафиксированы концентрационные неоднородности с пространственным масштабом несколько нанометров. Неоднородные модулированные структуры со средней длиной волны ~ 2 нм для двух первых систем показаны на Рис. 15.

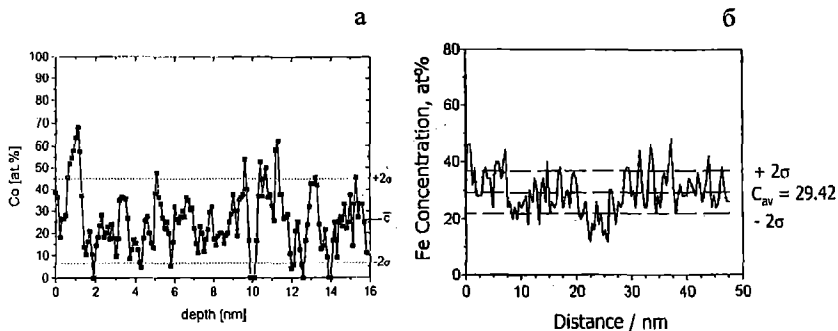


Рис. 15. Распределение состава в локальной области образца полученного механосплавлением а) Cu-Fe [3] и б) Cu-Co [4].

Постоянство максимального наклона кривых распределения состава на Рис.15 и синхронность изменения размаха и длины волны концентрационной неоднородности хорошо согласуются с теоретическим описанием модулированных структур. У сплава Cu-Co некоторые точки экстремумов кривой распределения состава лежат в области чистого металла. Как это следует из графика потенциальной функции концентрации сплава Cr-Co (см. Рис. 136) точки поворота кривых распределения состава могут лежать в области чистого металла.

В работе [9] проведено сравнительное исследование процесса спинодального распада в системе Fe-Cr и процессов, сопровождающих механосплавление порошков этих металлов с последующим отжигом образцов при температуре 748K. Результат, полученный при ИПД Fe-Cr, аналогичен установленному для Cu-Fe, Cu-Co - возникают концентрационные неоднородности нанометрового диапазона с размахом  $\sim 10$  ат.%. Величина размаха неоднородностей состава хорошо согласуется с температурной зависимостью пределов растворимости в системе Co-Cr, аналогичной по свойствам сплаву Fe-Cr: при комнатной температуре сплав Co-Cr имеет интервал составов метастабильных и термодинамически неустойчивых состояний от 64-99 ат.% Cr, при температуре 750K этот интервал сокращается до нуля. Следует ожидать, что при отжиге образцов, полученных механосплавлением, концентрационные неоднородности выживают в интервале составов, ограниченном равновесными пределами растворимости, т.е. в том же интервале составов, где располагаются неоднородности состава, возникающие на волновой стадии спинодального распада.

Последнее заключение согласуется с тем, что по данным [9] при одинаковом составе образцов и их механосплавление с последующим отжигом и спинодальный распад приводят к одному конечному состоянию, по разным траекториям эволюции сплава. При теоретическом анализе был обнаружен сходный факт: установившиеся концентрационные волны, возникающие при интенсивном воздействии на сплав, имеют одинаковые параметры при начальном равновесном двухфазном состоянии и при начальном абсолютно неустойчивом состоянии. В целом полученная картина позволяет утверждать, что при механосплавлении Cu-Fe, Cu-Co и Fe-Cr с последующим отжигом образцов наблюдается спинодальный распад двухфазных сплавов, индуцированный интенсивной холодной пластической деформацией. При этом конечное состояние сплава соответствует волновой стадии классического спинодального распада.

*Индукцированный спинодальный распад сопровождается холодной ИПД и отжиг сплавов с ограниченной растворимостью компонент и незначительным различием атомных радиусов компонент. Атомные радиусы Cu, Co, Fe и Cr равны: 1.28, 1.248, 1.26 и 1.27 нм соответственно, это предопределяет ведущую роль термодинамических стимулов при их механосплавлении.*

**В Заключении** перечислены основные результаты диссертационной работы и сформулированы вытекающие из нее общие выводы:

1. Проведено обобщение теории неравновесного дырочного газа с учетом пространственной корреляции состава сплава. В рамках предложенного подхода с единых позиций описывается кинетика сплавов, приближающихся к состоянию равновесия и удаляющихся от него под внешним механическим воздействием.
2. Развита теория нелинейной диффузии в сплавах с локализованными источниками и стоками вакансий. Установлена иерархия пространственно временных масштабов диффузии атомов компонент сплава и вакансий, что позволило объяснить ускорение диффузионно контролируемых процессов и ввести «огрубленное» описание взаимной диффузии в сплаве, подверженном действию холодной интенсивной пластической деформации.
3. Показано, что в установившихся (стационарных) однофазных состояниях сплава с постоянно действующими источниками вакансий при относитель-

ном пересыщении вакансиями более  $10^2$  отклонение сплава от однородного максимально и вид кривых распределения состава имеет универсальный характер - не зависит от деталей процесса генерации вакансий. Существование таких «предельных» состояний при дополнительном условии, что разность подвижностей компонент имеет постоянный знак, объясняет независимость свойств сплавов, чувствительных к распределению состава, от способа холодной интенсивной пластической деформации.

4. Дано обобщение теории модулированных структур Хачатуряна на случай зависимости избыточной свободной энергии от состава, что позволило описать индуцированный потоком неравновесных вакансий спинодальный распад в неидеальных твердых растворах. В обобщенное уравнение теории Хачатуряна, описывающее концентрационные волны, входят параметры, пропорциональные потоку вакансий, которые в общем случае зависят от координат и времени.
5. Установлено, что при наличии потоков вакансий в сплаве, имеющем диапазон составов с отрицательными значениями коэффициента взаимной диффузии Назарова-Гурова (под куполом спинодали) возникают концентрационные волны,двигающихся от источника вакансий к стоку. Условием реализации волнового режима является равенство подвижностей компонент сплава при одном из составов диапазона. Показано, что параметры установившихся концентрационных волн в сплаве с постоянно действующими источниками вакансий не зависят от его начального состояния.
6. Для сплавов замещения с большой разницей атомных радиусов компонент предложена модель трехзонного наноструктурного сплава, учитывающая конкуренцию энергий внутренних напряжений и границ зерен. Трехзонный сплав формируется в результате перераспределения состава между сосредоточенными источниками и стоками вакансий. У стоков образуются относительно узкие области неоднородного пересыщенного твердого раствора подвижной компоненты в матрице малоподвижной. Вблизи источников расположены относительно широкие области пересыщенного неоднородного твердого раствора малоподвижной компоненты в матрице подвижной. Твердые растворы разделены областью «рентгеноаморфной» фазы с составами, близ-

кими к эквиатомному. Эта модель качественно объясняет монотонное уменьшение среднего размера зерен механоактивированного сплава Fe-Sn при стремлении среднего химического состава к эквиатомному.

7. С использованием трехзонной модели проведена обработка экспериментальных зависимостей фазового состава от химического содержания механо-сплавляемых образцов Ti-Ni, Ti-Cu. Дано объяснение асимметрии зависимости фазового состава от химического содержания, согласующееся с известным соотношением атомных радиусов компонент сплавов. Показано, что периодическое изменение направления потока вакансий в процессе пластической деформации является причиной циклических фазовых превращений при механосплавлении Ti-Co.
8. В ходе холодной интенсивной пластической деформации сплавов замещения с малой разницей атомных радиусов доминируют термодинамические стимулы, которые совместно с кинетическими приводят к явлению индуцированного ИПД спинодального распада в сплавах с ограниченной растворимостью компонент. Установлено, что превращения, сопровождающие механосплавление порошков чистых металлов Cu-Fe, Cu-Co и Fe-Cr, следует трактовать как спинодальный распад равновесных двухфазных сплавов, индуцированный интенсивной холодной пластической деформацией.

Таким образом, в работе сформулирована и развита диффузионная модель механоактивированного сплава с постоянно действующими локализованными источниками и стоками вакансий, которая позволила исследовать взаимную диффузию и дать качественное объяснение ряду особенностей аномального сплавообразования в двойных сплавах, подвергнутых холодной интенсивной пластической деформацией, включая ускорение диффузионно контролируемых процессов в ходе деформации. Показано, что основными факторами, определяющими особенности кинетики диффузионных превращений, являются: а) соотношение коэффициентов диффузии вакансий и компонент сплава, б) соотношение атомных радиусов компонент и в) зависимости от состава сплава: 1) коэффициента взаимной диффузии и 2) разности подвижностей компонент (частот перехода атом-вакансия) компонент сплава.

### Цитированная литература

1. Prochet P., Bellon P., Chaffron L. and Martin G. Phase Transformations under Ball Milling: Theory versus Experiment // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 225-227. P. 207-216.
2. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
3. Czubayko U., Wanderka N., Naundorf V., Ivchenko V.A., Yermakov A.Ye., Uimin M.A., Wollenberg H. Characterization of nanoscaled heterogeneities in mechanically alloyed and compacted Cu-Fe // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 343 – 346. P. 709 – 714.
4. Ivchenko V.A., Uimin M.A., Yermakov A.Ye., Korobeinikov A.Yu. Atomic Structure and Magnetic Properties of Cu<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> Nanocrystalline Compounds Produced by Mechanical Alloying // Surf. Sci. 1999. V. 40. № 3. P. 420-428.
5. Смирнов Б.И. Генерация вакансий и изменение плотности щелочно – галлоидных кристаллов при пластической деформации // ФТТ. Т. 33. № 9. С. 2513 – 2526.
6. Vertrano J.S., Simonen E.P. and Bruemmer S.M. Evidence for vacancies at sliding grain boundaries during superplastic deformation // Acta mater. 1999. V. 47. № 15. P. 4125-4129.
7. Дорофеев Г.А., Ульянов А.Л., Коньгин Г.Н., Елсуков Е.П. Сравнительный анализ механизмов, термодинамики и кинетики механического сплавления в системах Fe(68)M(32); M = Si, Sn // ФММ. 2001. Т. 91. № 1. С. 47-55.
8. Добромислов А.В., Чурбаев Р.В., Елькин В.А., Треногина Т.Л. Механическое легирование сплавов системы титан-никель и титан-медь под высоким давлением // В сб. науч. тр. Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: изд-во УрО РАН, 1999. С. 63-76.
9. Le Caër G., Begin-Colin S. and Delcroix P. Mechanosynthesis of nanostructured materials // in Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy. Eds. M. Mashlan et al. 2003. P. 11-20.
10. Sugano S., Koizumi H. Microcluster Physics. 2nd Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York, 1998. 236 p.

11. Процессы взаимной диффузии в сплавах. Под ред. *К.П. Гурова*. М.: Наука, 1973. 360 с.
12. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии // ФММ. 1974. Т. 38. № 3. С. 486-492.
13. *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. 1995. Т. 61. С. 65-70.
14. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
15. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
16. *Kaufman L, Nesor H.* Coupled phase diagrams and thermodynamic data for transition metal binary systems. Ch. III / CALPHAD. 1978. V.1,2. № 2. P. 117-146.
17. *Sherif El-Eskandarany M., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K.* Cyclic crystalline-amorphous transformations of mechanically alloyed  $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$  // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70 (13). P. 1679-1681.

**Основные результаты диссертации опубликованы  
в следующих работах**

1. *Ермаков А.Е., Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В., Горностырев Ю.Н.* Фазовая и химическая нестабильность нанокристаллических сплавов // Труды Первого Симпозиума по Суперметаллам, Япония, Токио, 12-13 Ноября 1998, Институт металлов и композитов для будущей промышленности (RIMCOF). 1998. С. 23-34.
2. *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. 5-12.
3. *Yermakov A.Y., Gapontsev V.L., Kondratyev V.V., Gornostyrev Yu.N.* Deformation-Induced Effect of Phase Instability of Nanocrystalline Alloys // Materials Science Forum. 1999. V. 312-314. P. 265-274.



4. *Yermakov A.Ye., Gapontzev V.L., Kondratyev V.V., Gornostyrev Yu., Uimin M.A., Korobeinikov A.Yu.* Phase Instability of Nanocrystalline Driven Alloys // *Materials Science Forum*. 2000 V. 343-346. P. 577-584.
5. *Gapontzev V.L., Kesarev A.G., Yermakov A.Y., Kondratyev V.V.* Diffusion Decomposition of Nanocrystalline Alloys at Generation of Non-equilibrium Vacancies on Grain Boundaries // *Materials Science Forum*. 2000 V. 343-346. P. 609-614.
6. *Гапонцев В.Л., Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Ермаков А.Е.* Расслоение нанокристаллических сплавов при генерации неравновесных вакансий на границах зерен // *ФММ*. 2000. Т. 89. №.5. С. 10-14.
7. *Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В.* Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // *ДАН*. 2002. Т. 385. № 5. С. 608-611.
8. *Kondratyev V.V., Gapontzev V.L.* Anomalous Phase Transformations in Nanostructured Materials during Sever plastic Deformation // *The Physics of Metals and Metallography*. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S131-S138.
9. *Гапонцев В.Л., Кесарев А.Г., Кондратьев В.В.* Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. I. Стадия формирования концентрационной неоднородности вблизи границ зерен // *ФММ*. 2002. Т. 94. №. 3. С. 5-10.
10. *Гапонцев В.Л., Разумов И.К., Кондратьев В.В.* Физикохимические превращения, индуцированные потоками вакансий при интенсивной пластической деформации наноструктурных сплавов // *Деп ВИНТИ №1380-В2002 от 23.07.2002.*
11. *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.
12. *Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Гапонцев В.Л.* О расслоении наноструктурного бинарного твердого раствора под действием потока вакансий // *Электронный журнал «Исследовано в России»*. 2004. Т.221. С.2345-2351. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/2004/221.pdf>

13. *Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Гапонцев В.Л.* Аномальная диффузия и расслоение твердых растворов при действии источников вакансий на стационарной стадии процесса // ФММ. 2004. Т. 98. № 6. С. 18-24.
14. *Гапонцев В.Л., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Ермаков А.Е., Кондратьев В.В.* Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. III. Сплавы с ограниченной растворимостью // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 26-37.
15. *Гапонцев В.Л., Ермаков А.Е., Кондратьев В.В., Горностырев Ю.Н., Кесарев А.Г., Разумов И.К.* Фазовые превращения в нанокристаллических сплавах. // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сб. науч. тр. V Всероссийской конференции. Ч. II. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. С. 47-55.
16. *Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Гапонцев В.Л., Ермаков А.Е.* К теории расслоения нанокристаллических сплавов при интенсивной пластической деформации // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сб. науч. тр. V Всероссийской конференции. Ч. II. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. С. 72-76.
17. *Разумов И.К., Гапонцев В.Л., Горностырев Ю.Н., Ермаков А.Е., Кондратьев В.В.* Численное моделирование процессов расслоения нанокристаллических сплавов, содержащих неравновесные вакансии. // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сб. науч. тр. V Всероссийской конференции. Ч. II. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. С. 86-90.
18. *Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В.* Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // Проблемы нанокристаллических материалов. Сб. науч. тр. IX Международного семинара «Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов», 18-22 марта 2002 г. Екатеринбург, Россия. Ред В.В. Устинов, Н.И. Носкова. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 482-493.
19. *Разумов И.К., Кесарев А.Г., Гапонцев В.Л., Горностырев Ю.Н., Кондратьев В.В., Ермаков А.Е.* Описание процессов диффузии и фазообразования в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // Проблемы нанокристаллических материалов. Сб. науч. тр. IX Международного семинара «Структура дислокаций и механические свойства металлов и

сплавов», 18-22 марта 2002 г. Екатеринбург, Россия. Ред В.В. Устинов, Н.И. Носкова. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 306-317.

20. *Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В.* Спинодальный распад наноструктурных сплавов индуцированный интенсивной пластической деформацией // Проблемы электроэнергетики, машиностроения и образования. Сборник научных трудов под ред Г.К. Смолина. Екатеринбург: изд. Рос. гос. проф.-пед. ун-т, 2005. 267 с. С. 31-60.
21. *Кондратьев В.В., Гапонцев В.Л.* Теоретическое исследование процессов аномального сплавообразования в нанокристаллических материалах при интенсивной пластической деформации. Грант РФФИ «УРАЛ -2002» № 02-02-96420 // Сборник аннотационных отчетов по проектам регионального конкурса РФФИ «УРАЛ» за 2002 год. Ред. Е.Ю. Садовская. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. С. 84-90.
22. *Кондратьев В.В., Гапонцев В.Л.* Теоретическое исследование процессов аномального сплавообразования в нанокристаллических материалах при интенсивной пластической деформации. Грант РФФИ «УРАЛ -2002» № 02-02-96420 // Сборник аннотационных отчетов по проектам регионального конкурса РФФИ «УРАЛ» за 2003 год. Ред. Е.Ю. Садовская. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. С. 99-105.