

PACS: 61.72.Mm, 64.75.+g, 61.72.Ji, 66.30.Lw

Л.И. Стефанович¹, В.М. Юрченко¹, Ю.В. Терехова¹, А.Н. Артемов¹,
Н.Б. Эфрос¹, А.И. Дерягин², В.Н. Варюхин¹, В.Ф. Русаков³, Б.М. Эфрос¹

КИНЕТИКА СЕГРЕГАЦИИ В ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

³Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Получила дальнейшее развитие теоретическая модель деформационно-стимулированной неустойчивости нанокристаллических сплавов, развивающаяся в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД). С этой целью выяснено влияние условий деформирования на эволюцию дефектности нанозерен и сегрегацию легирующих элементов внутри зерна. Показано, что механоиндуцированная сегрегация (МИС) нанокристаллических сплавов требует, наряду с учетом неравновесных вакансий, также потоков неравновесных междоузельных атомов, генерируемых на границах зерен в процессе релаксации внутренних напряжений. Установлено, что при холодной деформации определяющим в перераспределении компонент сплава является именно междоузельный механизм, поскольку вакансии в таких условиях оказываются малоподвижными. Показано, что на поздних стадиях сегрегации модель МИС дает близкие к экспериментальным значениям концентрации никеля в зоне обогащения.

Ключевые слова: сегрегация, интенсивная пластическая деформация, механоиндуцированная сегрегация, радиационно-индуцированная сегрегация, вакансия, междоузлие, нанозерно

Введение

В настоящее время нет единого взгляда на физическую природу фазовых и химических изменений, происходящих при механическом воздействии. Так, остается не вполне ясным, являются ли возникающие неравновесные состояния следствием прямого механического перемешивания атомов в полосах деформации или определяющую роль играют процессы накопления и релаксации структурных дефектов. Если процессы аморфизации и образования твердых растворов можно представить как результат механического пе-

ремешивания, то в явлении расслоения (распада) существенную роль должен играть диффузионный массоперенос. При этом возникает вопрос о механизме и движущей силе диффузии в нанокристаллических сплавах, которые могли бы обеспечить большую глубину распада при сравнительно низких температурах.

В данной работе исследуется явление МИС твердых растворов. Развивается новый подход к анализу фазовой и химической неустойчивости в процессе механического измельчения, в котором в качестве главного фактора рассматриваются индуцируемые в процессе ИПД направленные потоки неравновесных вакансий и междоузельных атомов, генерируемых на стыках и границах зерен.

Известно [1], что сильная холодная деформация, как и радиационное воздействие, может порождать большое количество точечных дефектов, в частности вакансий и междоузельных атомов. При этом возможно интенсивное движение деформационных вакансий на стоки (дислокации, границы зерен, субзерен и фаз), что способно вызвать перемещение атомов легирующих элементов и тем самым индуцировать «расслоение» твердого раствора. И такое явление экспериментально обнаружено по изменению магнитных свойств аустенитных хромоникелевых сталей (Fe–Cr–Ni) [2]. Подобные процессы важны при различных интенсивных внешних воздействиях на сплав, в частности при ИПД. Однако ответственные за расслоение механизмы еще недостаточно ясны.

Теоретическая модель деформационно-индуцированной сегрегации легирующих элементов в тройном сплаве Fe–Cr–Ni при сдвиге под давлением была предложена ранее [3–5] и фактически является аналогом модели радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) в реакторных сталях [6]. Указанная теоретическая модель учитывает рождение и поглощение точечных дефектов типа вакансий и междоузельных атомов, а также их взаимную рекомбинацию. В работе [3] было показано, что границы зерен обогащаются никелем, что может служить причиной экспериментально наблюдаемого [4,5] образования ферромагнитных кластеров при комнатной температуре в результате большой пластической деформации в стабильных аустенитных сталях X12H30. В работах [3,4] рассчитаны стационарные зависимости усредненных концентраций компонентов и ширины зоны обогащения никелем приграничных участков от температуры сплава и содержания никеля.

Однако предложенная в работах [3–5] теоретическая модель нуждается в корректировке и уточнениях. В частности, недостаточно ясно, какой механизм (вакансионный или междоузельный) является определяющим в процессах механоиндуцированного концентрационного расслоения сплава. В связи с этим в данной работе теоретически рассмотрена кинетика расслоения вышеуказанных сталей при холодной пластической деформации. В отличие от более ранних теорий мы анализируем здесь случай нестационарной генерации

точечных дефектов, а также учитываем пространственно-неоднородный характер генерации вакансий при пластической деформации нанозерен.

Цель работы – модифицировать модель РИС, чтобы она адекватно описывала процесс концентрационного расслоения при холодной деформации сплавов, в частности перераспределение компонент сплава, имеющее место в отдельном нанозерне, при получении наноматериалов методом ИПД.

Формулировка модели

В отличие от обычных поликристаллов, границы нанозерен находятся в сильнонеравновесном состоянии: они содержат большое количество зернограницных дислокаций и поэтому являются мощными источниками точечных дефектов, таких как, например, вакансии и междоузельные атомы.

Предположим, что у нас имеется трехкомпонентный сплав Fe–Cr–Ni, который подвергается деформации на наковальнях Бриджмена. Тогда источниками неравновесных точечных дефектов будут в основном границы нанозерен. Качественная картина их распределения в нанозерне представлена на рис. 1. Что же касается компонент сплава, то до начала деформирования образца они равномерно распределены по всему его объему, и начальные концентрации имеют значения $c_{a0} =$

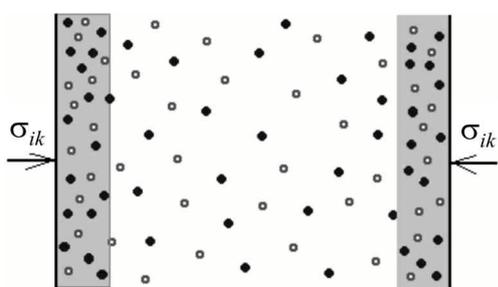


Рис. 1. Распределение неравновесных точечных дефектов в нанозерне

который подвергается деформации на наковальнях Бриджмена. Тогда источниками неравновесных точечных дефектов будут в основном границы нанозерен. Качественная картина их распределения в нанозерне представлена на рис. 1. Что же касается компонент сплава, то до начала деформирования образца они равномерно распределены по всему его объему, и начальные концентрации имеют значения $c_{a0} =$

$= 0.30$, $c_{b0} = 0.12$, $c_{c0} = 0.58$ (в атомных долях), где индексы a , b , c относятся соответственно к никелю, хрому, железу.

Для описания кинетики перераспределения компонент и точечных дефектов в нанозерне можно записать следующую систему диффузионных уравнений для концентраций компонент c_α ($\alpha = a, b, c$) и точечных дефектов c_k :

$$\partial c_\alpha / \partial t = -\nabla j_\alpha; \quad (1)$$

$$\partial c_k / \partial t = -\nabla j_k + G_k - \mu_R D_k c_i c_v - k_{ks}^2 D_k (c_k - c_{k0}). \quad (2)$$

Здесь $k = i, v$ – индекс, обозначающий точечные дефекты: междоузлия и вакансии соответственно; j_α – вектор потока α -компоненты сплава; j_k – вектор потока точечных дефектов; G_k – скорость генерации точечных дефектов при деформации; μ_R – постоянная рекомбинации; k_{ks}^2 – эффективность объемных стоков точечных дефектов; c_{k0} – начальные равновесные концентрации точечных дефектов до деформации; $D_k = c_a d_{ak} + c_b d_{bk} + c_c d_{ck}$, где $d_{\alpha k}$ – парциальные коэффициенты диффузии α -компоненты, c_α – концентрация α -компоненты после деформации.

Выражение для вектора потока компонент сплава имеет вид

$$j_{\alpha} = -(d_{\alpha v}c_v + d_{\alpha i}c_i)\nabla c_{\alpha} + c_{\alpha}(d_{\alpha v}\nabla c_v - d_{\alpha i}\nabla c_i). \quad (3)$$

Для вектора j_k справедливы соотношения

$$j_v = (d_{av} - d_{cv})c_v\nabla c_a + (d_{bv} - d_{cv})c_v\nabla c_b - D_v\nabla c_v; \quad (4)$$

$$j_i = (d_{ai} - d_{ci})c_i\nabla c_a + (d_{bi} - d_{ci})c_i\nabla c_b - D_i\nabla c_i. \quad (5)$$

Заметим, что второе, третье и четвертое слагаемые в правой части уравнения (2) описывают соответственно рождение, взаимную рекомбинацию и захват какими-либо поглотителями точечных дефектов. В уравнениях (4), (5) первое и второе слагаемые, возникающие в неоднородном по составу сплаве [7], обусловлены эффектом Киркендалла соответственно для вакансий и междоузлий.

В качестве начальных условий будем считать, что компоненты сплава до деформации равномерно распределены по всему объему образца и, следовательно, по всему нанозерну, и их концентрации (в атомных долях) составляют

$$c_{a0} = 0.30, \quad c_{b0} = 0.12, \quad c_{c0} = 0.58, \quad (6)$$

а концентрации точечных дефектов равны равновесным значениям:

$$c_{k0} = c_k^e.$$

При наложении граничных условий на образец учтено, что граница нанозерна, принимаемая в расчете плоской, является стоком точечных дефектов, поэтому на ней (перпендикулярная границе координата $x = 0$) поддерживаются равновесные значения концентраций точечных дефектов:

$$c_k(0) = c_k^e. \quad (7)$$

Что касается равновесных точечных дефектов, то их концентрации в сплаве при обычных температурах весьма невелики:

$$c_v^e = \exp(-E_v/kT) \approx 7.2 \cdot 10^{-21},$$

$$c_i^e = \exp(-E_i/kT) \approx 4.4 \cdot 10^{-51},$$

где E_f^v , E_f^i – энергии образования вакансии и междоузлия соответственно: $E_f^v = 1.6$ eV и $E_f^i = 4$ eV; k – постоянная Больцмана; T – температура (принято $T = 400$ К). Учтено, что профили концентраций компонент и точечных дефектов имеют экстремум в центре зерна, где соответствующие потоки оказываются равными нулю. Кроме того, используется условие сохранения количества атомов данного сорта в зерне

$$j_k(L/2) = 0, \quad j_{\alpha}(0) = j_{\alpha}(L/2) = 0, \quad (8)$$

где L – размер нанозерна.

Анализ модели и численное решение эволюционных уравнений

Заметим, что в работах по РИС [6,8] величина G_k в уравнении (2) предполагалась не зависящей от координат ($G_k = \text{const}$) и времени, и это было вполне оправдано. Однако в задаче о МИС она, вообще говоря, является функцией координат и времени. Учитывая, что основным источником неравновесных точечных дефектов в наноматериалах являются относительно толстые и рыхлые межзеренные границы, пространственную зависимость источников генерации точечных дефектов будем аппроксимировать гауссианом вида

$$G_k(x, t) \propto g_k(t) \exp(-\alpha x^2). \quad (9)$$

Поскольку генерация точечных дефектов происходит в основном в процессе пластической деформации, временную зависимость $g_k(t)$ мы аппроксимируем ступенчатой функцией вида

$$g_k(t) \sim g_0(1 - \theta(t_d)), \quad (10)$$

где t_d – полное время деформации, которое обычно составляет порядка 10^2 – 10^3 с. Для численного решения системы эволюционных уравнений (1)–(5) необходимо знать такие величины, как скорость генерации точечных дефектов при деформации g_0 , постоянную рекомбинации μ_R , эффективность объемных стоков точечных дефектов k_{ks} . Их значения были взяты нами непосредственно из работ [1,8]:

$$g_0 \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \quad \mu_R \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}; \quad k_{vs} \approx 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}; \quad k_{is} \approx 10^6 \text{ cm}^{-2}.$$

Что касается парциальных диффузионных коэффициентов, то они рассчитывались на основании данных работы [3] об энергиях миграции соответствующих атомов по вакансионному механизму: $E_{ma}^v = 1.3 \text{ eV}$, $E_{mb}^v = 1.26 \text{ eV}$, $E_{mc}^v = 1.26 \text{ eV}$ и по междоузельному механизму: $E_{ma}^i = 0.7 \text{ eV}$, $E_{mb}^i = 0.8 \text{ eV}$, $E_{mc}^i = 0.8 \text{ eV}$. Поскольку экспериментальные значения энергий активации миграции вакансий и междоузлий имеют существенный разброс, значения для железа и хрома приняты равными. Но, как мы видим, энергия миграции вакансий никеля больше, а междоузлий меньше, чем для железа и хрома. Это приводит к большей подвижности никеля по междоузельному механизму. Значения парциальных коэффициентов диффузии оказываются соответственно равными: $d_{av} \approx 1.7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{bv} = d_{cv} \approx 6.6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{ai} \approx 6.0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{bi} = d_{ci} \approx 4.1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Для исследования процесса эволюции рассматриваемой системы дефектов и компонент сплава систему уравнений (1) и (2) с соответствующими начальными (6) и краевыми (7), (8) условиями решали численно *методом прогонки* вначале для случая, когда дефекты генерируются в среднем однородно по образцу и в течение всего времени, т.е. предполагалось, что величина $G_k = \text{const}$. Затем была учтена временная зависимость функции источников точечных дефектов, выраженная формулой (10), которая отражает тот

факт, что источники точечных дефектов действуют только в процессе ИПД. Кроме того, было учтено, что источники точечных дефектов распределены по образцу неоднородно – они в основном сосредоточены в области неравновесной границы нанозерна, что учитывает зависимость (9).

Обсуждение полученных результатов

В результате численного решения системы эволюционных уравнений (1), (2) в модели РИС оказалось, что действительно наблюдается сегрегация никеля на границы нанозерен и обеднение границ атомами железа и хрома. Профили концентраций точечных дефектов и компонент сплава вблизи границы нанозерна приведены на рис. 2. Видно, что в окрестности границы нанозерна происходит увеличение концентрации никеля по сравнению с начальным значением за счет обеднения железом и хромом. Ширина обогащенной никелем зоны составляет несколько нанометров. Как видим, для случая $G_k = \text{const}$, несмотря на учет объемных стоков точечных дефектов и процесса их рекомбинации, при больших временах получают завышенные значения концентрации никеля в приграничной зоне – на уровне $\sim 80\%$. Реальный же эксперимент дает значение этой концентрации $\sim 40\text{--}50\%$. Причина концентрационного расслоения сплава состоит в том, что подвижность никеля по междоузлиям превышает подвижность остальных компонент сплава. Роль же вакансий сводится к тому, что, стекая на границу, они освобождают места в узлах решетки, которые и заполняются преимущественно никелем.

Чтобы правильно описать степень обогащения границы никелем, следует учитывать специфику задачи. Во-первых, источники распределены неоднородно – в основном локализируются в приграничных областях. Во-вторых, насыщение дефектами происходит только при деформации. В-третьих, границы

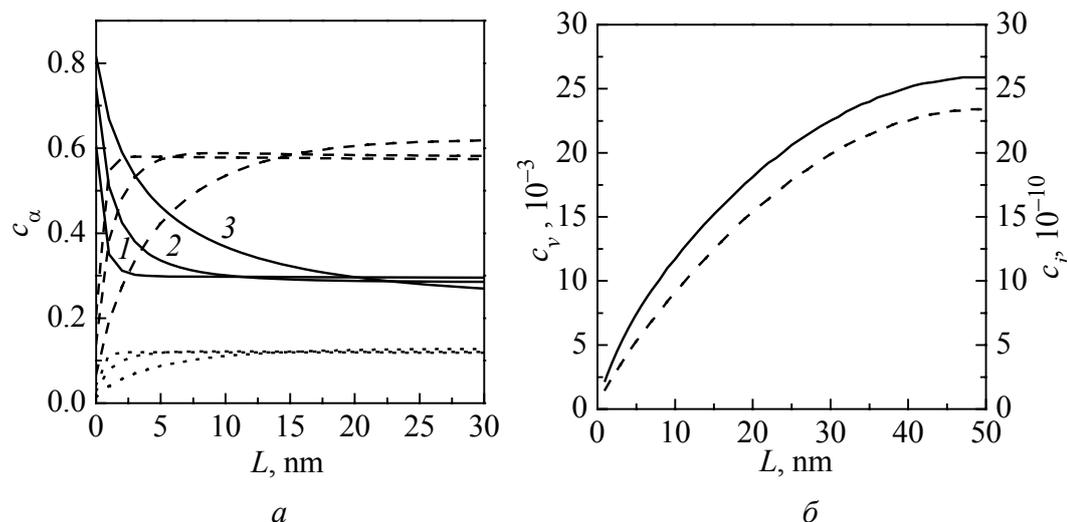


Рис. 2. Концентрационные профили компонент сплава (а) и точечных дефектов (б) вблизи границы нанозерна для случая $G_k = \text{const}$: 1 – $\tau = 0.5$ s, 2 – 1 s, 3 – 5 s; (— – Ni, - - - – Fe, ... – Cr); б: — – вакансии, - - - – междоузлия

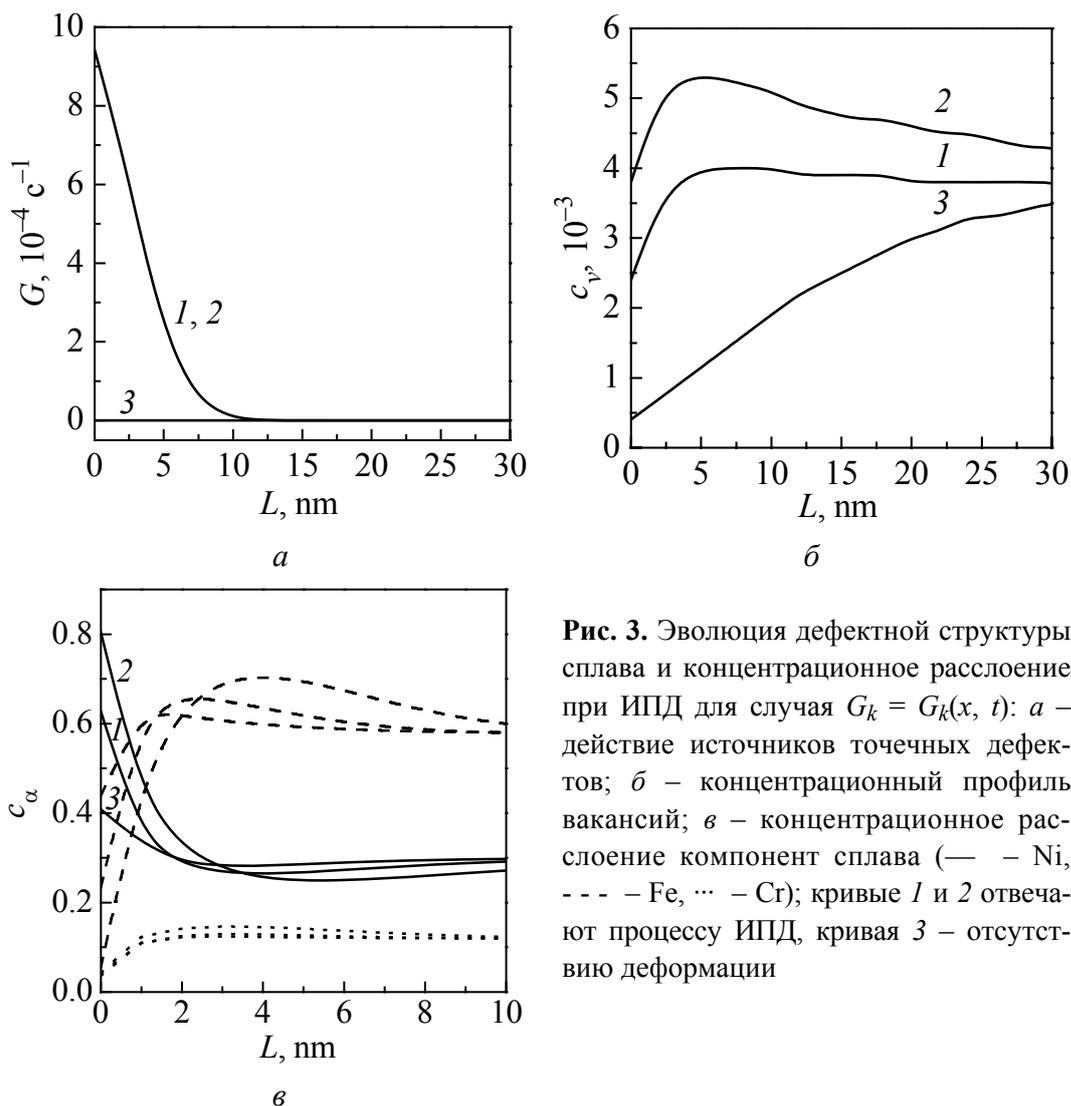


Рис. 3. Эволюция дефектной структуры сплава и концентрационное расслоение при ИПД для случая $G_k = G_k(x, t)$: а – действие источников точечных дефектов; б – концентрационный профиль вакансий; в – концентрационное расслоение компонент сплава (— – Ni, --- – Fe, ... – Cr); кривые 1 и 2 отвечают процессу ИПД, кривая 3 – отсутствию деформации

зерен одновременно выступают как источниками, так и стоками точечных дефектов. Поэтому для описания МИС в системе уравнений (1), (2) необходимо величину G рассматривать как функцию координат и времени (9), (10). Численное решение системы диффузионных уравнений (1), (2) для этой ситуации представлено на рис. 3. Как видно из рис. 3,в, несмотря на то, что источники точечных дефектов сосредоточены в основном в межзеренных границах, концентрационное расслоение имеет место, и степень обогащения оказывается очень близкой к тем значениям, которые дает эксперимент [2]. Анализ влияния размера зерна на концентрационное расслоение показал, что характер поведения существенно не меняется по сравнению с представленным на рис. 3,в, который отвечает максимальному размеру нанозерна.

Заключение

В данной работе теоретически рассмотрена кинетика концентрационного расслоения хромоникелевых сталей при холодной пластической деформации.

Виявлено, що для правильного описання вищеуказанного процесу необхідно наявність двох типів точечних дефектів – вакансій і міжвузельних атомів, що і враховує модель РИС. Однак ця модель дає завищені значення концентрації нікелю в приграничній зоні нанозерна внаслідок невірної розподілу джерел точечних дефектів за об'ємом зерна. С метою адекватного описання процесу МИС модифікована модель РИС, і розглянута ситуація, при якій джерела генерації точечних дефектів є нестационарними, так і просторово-неоднорідними. Встановлено, що при холодній деформації визначальним в перерозподілі компонент сплаву є міжвузельний механізм. Показано, що на пізніх стадіях сегрегації модель МИС дає значення концентрації нікелю в зоні збагачення, більш близькі до експериментальних.

1. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, ФММ **89**, № 6, 82 (2000).
2. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ **75**, № 2, 90 (1993).
3. А.Р. Кузнецов, С.А. Стариков, В.В. Сагарадзе, И.А. Степанов, В.А. Печенкин, М. Гирзиг, ФММ **98**, № 3, 65 (2004).
4. С.А. Стариков, А.Р. Кузнецов, В.В. Сагарадзе, В.А. Печенкин, И.А. Степанов, ФММ **102**, 147 (2000).
5. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, В.А. Ивченко, Н.Ф. Вильданова, Б.М. Эфрос, ФММ **106**, 301 (2008).
6. И.А. Степанов, В.А. Печенкин, Металлы № 6, 84 (2003).
7. И.А. Ахизер, Л.Н. Давыдов, Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов, Наукова думка, Киев (1985).

*Л.І. Стефанович, В.М. Юрченко, Ю.В. Терехова, А.М. Артемов, Н.Б. Ефрос,
А.І. Дерягін, В.М. Варюхін, В.Ф. Русаков, Б.М. Ефрос*

КІНЕТИКА СЕГРЕГАЦІЇ В ХРОМОНІКЕЛЕВИХ СТАЛЯХ В УМОВАХ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Проведено подальший розвиток теоретичної моделі деформаційно-стимульованої нестійкості нанокристалічних сплавів, яка розвивається в умовах інтенсивної пластичної деформації (ПД). З цією метою з'ясовано, як впливають умови деформування на еволюцію дефектності нанозерен та сегрегацію легувальних елементів усередині зерна. Виявлено, що механоіндуковане розшарування (МІР) нанокристалічних сплавів вимагає, поряд з урахуванням нерівноважних вакансій, також потоків нерівноважних міжвузлових атомів, які генеруються на межах зерен у процесі релаксації внутрішніх напруг. Встановлено, що за умов холодної деформації визначальним у перерозподілі компонент сплаву є саме міжвузловий механізм, оскільки вакансії за таких умов виявляються малорухомими. Виявлено, що на пізніх стадіях модель МІР дає значення концентрації нікелю у зоні збагачення, які близькі до експериментальних.

Ключові слова: сегрегація, інтенсивна пластична деформація, механоіндукована сегрегація, радіаційно-індукована сегрегація, вакансія, міжвузловина, нанозерно

L.I. Stefanovich, J.V. Terekhova, V.M. Yurchenko, A.N. Artemov, N.B. Efros, A.I. Deryagin, V.N. Varyukhin, V.F. Rusakov, B.M. Efros

KINETICS OF SEGREGATION IN CHROMIUM-NICKEL STEELS UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Theoretical model of deformation-induced instability of nanocrystalline alloy materials developing in conditions of severe plastic deformation (SPD) is further developed. For this purpose the influence of deformation conditions on the evolution of nanograin imperfection and segregation of alloying elements inside the grain has been determined. It is shown that strain-induced segregation (SIS) of nanocrystalline alloy materials requires not only accounting the nonequilibrium vacancies, but also fluxes of nonequilibrium interstitial atoms generated at grain boundaries in the process of relaxation of internal stresses. Under SPD the interstitial mechanism is deterministic in redistribution of alloy components, because in those conditions the vacancies are stiff. It is demonstrated that at the late stages the model of SIS gives concentration values of nickel in the zone of enrichment, which are more close to experimental ones.

Keywords: segregation, severe plastic deformation, strain-induced segregation, radiation-induced segregation, vacancy, interstice, nanograin

Fig. 1. Distribution of nonequilibrium point defects in nanograin

Fig. 2. Concentration profiles of alloy components (a) and point defects (δ) near boundary of nanograin for $G_k = \text{const}$: 1 – $\tau = 0.5$ s, 2 – 1 s, 3 – 5 s; (— – Ni, - - - – Fe, ... – Cr); δ : — – vacancies, - - - – interstitials

Fig. 3. Evolution of defect alloy structure and concentration separation under SPD for $G_k = G_k(x, t)$: a – action of point-defects sources; δ – concentration profile of vacancies; ϑ – concentration separation of alloy components (— – Ni, - - - – Fe, ... – Cr); curves 1 and 2 correspond to the SPD process, curve 3 – lack of deformation