

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.89

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ВЫЗВАННЫЕ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2022 г. Б. Б. Страумал^{а, *}, Ю. Д. Заворотнев^б, Л. С. Метлов^{б, с}, П. Б. Страумал^д,
А. Г. Петренко^с, Е. Ю. Томашевская^е

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Ак. Осипьяна, Черноголовка, 142432 Россия

^бДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, 283114 Россия

^сДонецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 283001 Россия

^дИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп. 49, Москва, 119334 Россия

^еДонецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского,
ул. Щорса, 31, Донецк, 283001 Россия

*e-mail: straumal@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.06.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

Кручение под высоким давлением (КВД) приводит к целому ряду фазовых превращений. Особый интерес среди них вызывает конкуренция процессов формирования и распада пересыщенного твердого раствора. Динамическое равновесие между формированием и аннигиляцией дефектов при КВД приводит к достижению стационарного состояния, когда параметр решетки сплава, размер зерен, микротвердость и другие свойства материала остаются постоянными и более не меняются с ростом числа оборотов плунжера. Процессы формирования и распада пересыщенного твердого раствора моделируются в данной работе. Модель построена для описания сплавов медь–кобальт во время КВД. Она хорошо объясняет возникновение стационарного состояния при КВД, а также удовлетворительно предсказывает температуру $\sim 750^\circ\text{C}$, при которой растворимость кобальта в меди равна установившейся при КВД его концентрации в твердом растворе.

Ключевые слова: кручение под высоким давлением, фазовые превращения, феноменологическая теория Ландау

DOI: 10.31857/S0015323022600964

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная пластическая деформация – ИПД (ее еще называют мегапластической деформацией) может приводить к интересным фазовым превращениям [1–3]. Важной особенностью процессов ИПД является то, что образец помещен в такие условия, когда он не может разрушиться при деформации. Даже само слово “деформация” при ИПД приобретает парадоксальное значение, поскольку форма образца-то и не меняется. К наиболее ярким примерам ИПД относится кручение под высоким давлением (КВД). В этом процессе плоский образец находится в замкнутом объеме между двумя вращающимися плунжерами, к которым приложено высокое давление [4]. Процесс КВД может продолжаться практически бесконечно, т. е. пока не разрушатся сами плунжеры. Однако, накопление дефектов под воздействием деформации КВД не может продолжаться бесконечно. Одновременно с возникновением дефектов начинается их релакса-

ция или аннигиляция. Когда скорость возникновения дефектов сравнивается со скоростью их аннигиляции, возникает стационарное состояние [5]. Особенно ярко при КВД это проявляется при конкуренции процессов растворения частиц второй фазы и их преципитации из твердого раствора в объеме. В частности, эта конкуренция и возникновение стационарного состояния при КВД были экспериментально изучены в системах Cu–Ag, Cu–Sn, Cu–Co, Cu–Ni [6–8]. Теоретическое рассмотрение появления стационарного состояния было проведено в работах [9, 10] с помощью феноменологической теории Ландау. В них было подтверждено существование критической температуры, при которой растворимость второго компонента в матрице равна установившейся при КВД концентрации в твердом растворе. Выше этой температуры КВД приводит к распаду твердого раствора и формированию новых или росту старых преципитатов, а ниже – к растворению частиц и обогащению твердого раствора. Именно

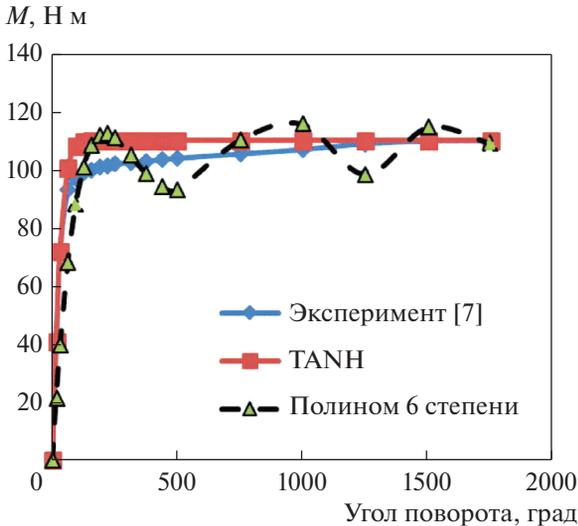


Рис. 1. Экспериментальная [7] и теоретические зависимости величины крутящего момента от угла поворота.

эта температура соответствует стационарному состоянию системы. Фактически, состояние двухкомпонентной системы после отжига можно принять в качестве начальных условий для КВД. В этих работах также теоретически рассмотрено изменение начального участка фазовых диаграмм растворимости серебра и олова в меди при наложении КВД. Показано, что имеет место сдвиг кривой предельной растворимости, и в предельном случае достигается стационарное состояние. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных подтверждает применимость теории Ландау при рассмотрении происходящих процессов. Необходимо отметить, что спиральные состояния широко распространены. В частности, имеют место и изучаются длиннопериодические структуры с помощью феноменологической теории Ландау в магнитных материалах и в возбудимых средах (сердечная мышца и т.д.) [11]. Однако, в работах [9, 10] не рассматривалось предельное поведение параметра порядка. В настоящей работе с помощью феноменологической теории Ландау, применимость которой подтверждена в [9, 10], рассматривается поведение параметра решетки матрицы на основе меди при КВД двухкомпонентных сплавов медь–кобальт.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Как указывалось выше, на основании работ [9, 10], феноменологическая теория Ландау адекватно описывает эффекты, возникающих при ИПД. В работе [7] приведен график зависимости крутящего момента от числа оборотов плунжера для сплава медь–кобальт, отожженного при разных температурах (рис. 1 [7]). Поскольку в пред-

ставленной ниже теории рассматривается поведение наблюдаемых величин как функции от числа оборотов, то для адекватного теоретического рассмотрения экспериментальных результатов необходимо выбрать наилучшую аппроксимацию зависимости величины крутящего момента от угла поворота $M(N, T)$. Такую аппроксимацию можно осуществить различными способами, и для примера на рис. 1 приведено сравнение аппроксимаций гиперболическим тангенсом и полиномом шестой степени. Далее, везде в численных расчетах для $M(N, T)$ используется гиперболический тангенс, который приблизительно соответствует выходу системы к стационарному состоянию, описанному в рамках метода неравновесной эволюционной термодинамики [12–15]. Однако в области пластичности аппроксимирующая функция имеет меньшую первую производную и большие значения, чем экспериментальная (рис. 1).

Это различие можно объяснить тем, что реальный переход из области упругости в пластическую происходит в разных областях кристалла не одновременно. Также необходимо учесть, что величина крутящего момента зависит от температуры предварительного отжига. В силу вышеуказанных причин в настоящей работе для описания зависимости использовали следующую формулу:

$$M(N, T) = \frac{\sigma_1 \operatorname{th}(\sigma_2 N)}{T^{\sigma_3}}. \quad (1)$$

Здесь σ_1 , σ_2 , σ_3 – феноменологические параметры, а T – температура предварительного отжига. Как будет показано ниже, параметр σ_3 зависит от температуры. Необходимо отметить, что сходимость графиков изменения параметра порядка при КВД сплава Cu–4.9 мас. % Co, предварительно отожженного при различных температурах, (см. рис. 1 [7]) свидетельствует об отсутствии скольжения плунжера при больших числах оборотов. Следовательно, пологий участок зависимости $M(N, T)$ соответствует достижению области пластичности.

Твердые растворы (замещения) не имеют строгой пространственной регулярности. Такие решетки не являются решетками и такие кристаллы не являются кристаллами, поскольку они не имеют решетчатого строения [16]. При теоретическом рассмотрении в настоящей работе использована модель виртуального кристалла (VCA) [17], в которой все структурные параметры усреднены в соответствии с составом, и все атомы, находящиеся в общей позиции, сохраняют свои “стандартные” (неизменные) размеры, объемы и др. Поскольку в модели VCA двухкомпонентный раствор имеет периодическую структуру, то можно ввести обобщенный векторный параметр порядка (ПП), который характеризует изменение линейных размеров и формы элемен-

тарной ячейки виртуальной решетки при некоторых воздействиях. Согласно феноменологической теории Ландау, неравновесный термодинамический потенциал можно представить в виде:

$$\Phi = \frac{-\alpha_1}{2} q^2 + \frac{\alpha_2}{4} q^4 + \frac{\alpha_2}{6} q^6 + \beta_1 \phi + \frac{\beta_2}{2} \phi^2 + \frac{\beta_3}{3} \phi^3 + \delta q^2 \phi + \gamma_1 M^s \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^r \left[\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Здесь α_i, β_i ($i = 1-3$), $\gamma_1, \gamma_2, \delta$ – феноменологические параметры, M – момент кручения, ось которого направлена по оси OZ , ϕ – плотность дефектов, q_x, q_y, q_z – компоненты векторного ПП, а слагаемые с производными описывают неоднородности структуры. Как показано в [18], разница значений показателей степеней при величине моментов $r - s = 4$. Поэтому везде в дальнейшем в выражении (2) полагаем $r = 6, s = 2$. Необходимо отметить, что в отсутствии внешнего воздействия в силу кристаллической симметрии инварианты Лифшица, характеризующие неоднородности структуры, могут быть запрещены. Однако они появляются при наложении КВД, поскольку симметрия системы понижается. Временная зависимость ПП в процессе наложения КВД описывается с помощью уравнения Ландау–Халатникова в виде [19]:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi}{\delta q_i} \quad (i = x, y), \quad (3)$$

где γ – феноменологический параметр, а функциональная производная равна [19]

$$\frac{\delta \Phi}{\delta q_i} = \sum_k (-1)^k \frac{d^k}{dz^k} \frac{\partial \Phi}{\partial \left(\frac{\partial^k q_i}{\partial z^k} \right)}. \quad (4)$$

Решение уравнения (3) будем искать в виде:

$$\begin{aligned} q_x &= q(t) * \cos(kz) \\ q_y &= q(t) * \sin(kz). \end{aligned} \quad (5)$$

После подстановки (5) в (3) получаем автономное уравнение первого порядка относительно $q(t)$. В этом уравнении любую изоклину можно найти из соотношения:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = s, \quad (6)$$

где s – тангенс угла наклона кривой $q(t)$ к оси абсцисс и принимает любые значения действительной числовой оси. Поскольку время в явном виде отсутствует, то это уравнение описывает семейство параллельных оси абсцисс прямых линий. Необходимо отметить, что при $\alpha_2 > 0$ уравнение (6) имеет одно нулевое и одно вырожденное положитель-

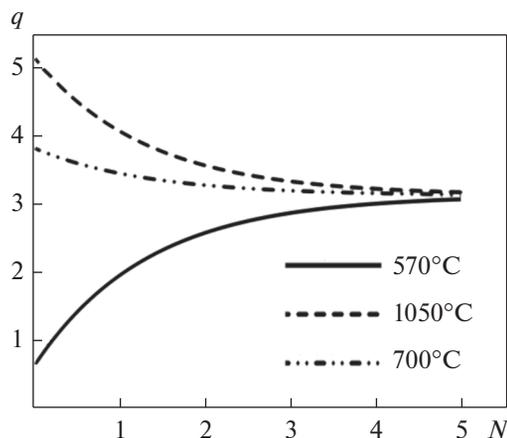


Рис. 2. Зависимости $q(N)$ как функции от начальных условий. Величины $q(t)$ и N в относительных единицах. Указаны температуры предварительного отжига.

ное решение $q(t) = \text{const}$. При $s = 0$ имеют место изоклины горизонтальных производных (одна из главных изоклин). В теории дифференциальных уравнений доказано, что все интегральные кривые сходятся к стационарной точке, которая определяется как точка пересечения изоклин горизонтальных и вертикальных производных. В автономных уравнениях изоклины вертикальных производных смещаются по временной оси вправо на бесконечность, и, следовательно, стационарное состояние является асимптотой и недостижимо за конечный промежуток времени. Численное моделирование с помощью математического пакета MathLab показало, что в соответствии с теорией дифференциальных уравнений состояние с решением $q(t) > 0$ является асимптотой для всех интегральных кривых, независимо от начальных условий (рис. 2).

Здесь предполагали, что кручение линейно по времени, т.е. $N \sim t$.

На рис. 2 приведены графики зависимостей $q(N)$ при разных температурных начальных условиях. При проведении вычислений для простоты предполагали, что параметры кристалла при различных температурах отжига $T_{\text{отж}}$ не меняются, т.е. имеет место одно стационарное состояние. Как показано в [9, 10], многие феноменологические параметры потенциала являются функцией $T_{\text{отж}}$. Поэтому стационарное состояние будет различным при разных $T_{\text{отж}}$, что приведет к уширению главной изоклины горизонтальных производных. Следовательно, при разных температурах отжига система будет приходить к разным стационарным состояниям. Величина расхождения определяется коэффициентом γ_1 . Состояние $q(t) = 0$ неустойчиво и в эксперименте не реализуется.

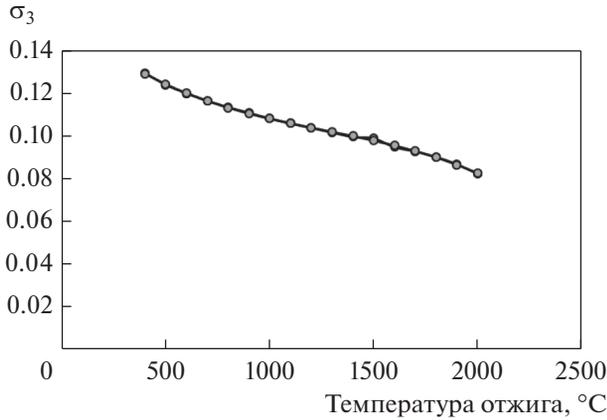


Рис. 3. Зависимость показателя степени σ_3 от температуры отжига.

От величины γ в (3) зависит поведение $q(t)$. При больших значениях γ в некотором временном интервале появляется минимум $q(t)$, аналогичный имеющему место в соединении Fe_3Al [20, 21]. С уменьшением γ он исчезает, и кривая становится монотонной. Поскольку все интегральные кривые уравнения (3) имеют асимптоту, то влияние изменения величины коэффициентов на ПП идентифицировать оказалось затруднительно. Для прояснения этого вопроса необходимо рассмотреть статическую задачу.

СТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Будем предполагать, что скорость наложения деформации достаточно мала, и в системе в каждый момент времени устанавливается равновесное состояние. Тогда параметр порядка кристалла q можно считать зависящими только от числа оборотов N , т.е. $q = q(N)$. Система уравнений Эйлера для нахождения потенциала (2) имеет вид:

$$\begin{cases} 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} - 2\gamma_1 \frac{\partial q_y}{\partial z} + \alpha_1 q_x - \\ - \alpha_2 q_x^2 - \alpha_3 q_x^4 - 2\delta q_x \varphi = 0 \\ 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} + 2\gamma_1 \frac{\partial q_x}{\partial z} + \alpha_1 q_y - \\ - \alpha_2 q_y^2 - \alpha_3 q_y^4 - 2\delta q_y \varphi = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь не приводится уравнение для нахождения величины дефектов как функции от числа оборотов. Эта зависимость будет аппроксимирована ниже для наилучшего совпадения теоретических и экспериментальных результатов.

Решение этой системы будем искать в виде спиральной структуры:

$$\begin{aligned} q_x &= q * \cos kz \\ q_y &= q * \sin kz. \end{aligned} \quad (8)$$

В приближении постоянства модуля ПП получаем:

$$-2\gamma_2 M^s k^2 - 2\gamma_1 M^r k + \alpha_1 - \alpha_2 q^2 - \alpha_3 q^4 - 2\delta \varphi = 0. \quad (9)$$

Поскольку процесс равновесный, то из (4) следует:

$$k = -\frac{\gamma_1}{2\gamma_2} M^{r-s}. \quad (10)$$

Уравнение (9) является биквадратным относительно модуля ПП. Подставляя (10) в (9) получаем квадратное уравнение относительно модуля ПП и физическое решение в виде:

$$q^2 = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\alpha_2^2 + 4\alpha_3 \left(\alpha_1 - 2\delta_1 \varphi + \frac{\gamma_1^2 M^{2r-s}}{2\gamma_2} \right)}}{2\alpha_3}. \quad (11)$$

Поведение зависимостей $q = q(N)$ на рис. 1 работы [7] различно. При температуре предварительного отжига 570°C кривая монотонно уменьшается, а при 1060°C монотонно возрастает. Такое поведение приводит к выводу, что существует температура, при которой параметр решетки при КВД не меняется. Поскольку соответствующие экспериментальные данные отсутствуют, приближенно, в силу симметричности приведенных кривых, можно предположить, что искомая критическая температура $T_{\text{кр}}$ примерно равна 750°C . Как следует из (11), такое поведение возможно только при изменении знака коэффициента γ_2 при прохождении через $T_{\text{кр}}$. В этой точке должен быть разрыв первого рода. Для расчетов была выбрана следующая аппроксимация:

$$\gamma_2 = \sigma_4 (750 - T_{\text{отж}})^{-1}, \quad (12)$$

где σ_4 – феноменологический параметр, который подбирался для наилучшего согласия экспериментальных и теоретических результатов. В процессе вычислений выяснилось, что для получения стационарного состояния независимого от начальных условий необходимо менять показатель степени σ_3 в формуле (1). Путем подбора выяснилось, что зависимость σ_3 от температуры имеет вид, представленный на рис. 3. Аппроксимация этой кривой проводилась по методу наименьших квадратов, и представляет собой полином четвертой степени. Учитывая вышесказанное для зависимости $q = q(N)$ при разных температурах отжига получаем кривые, представленные на рис. 4.

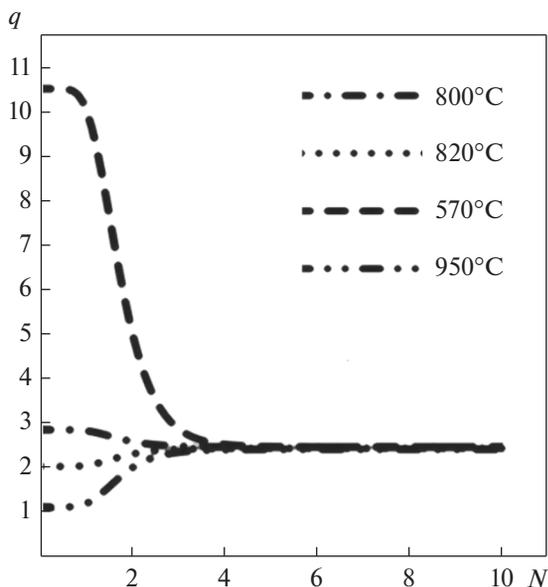


Рис. 4. Зависимости параметра порядка (относительные единицы) от количества оборотов при разных температурах предварительного отжига.

Видно, что при выбранных значениях параметров потенциала имеет место стационарное состояние, в которое система приходит независимо от начальных условий. Особенности этих кривых в том, что при малых значениях N параметр порядка меняется слабо, что соответствует области упругости. Затем имеет место быстрое изменение, обусловленное увеличением доли пластичности. На рис. 1 работы [7] первая область отсутствует, что можно объяснить малым числом измерений (3 точки).

Таким образом, с помощью феноменологической теории Ландау проведено моделирование поведения сплавов медь–кобальт во время кручения при высоком давлении. Модель в рамках динамического и статического приближений объясняет возникновение стационарного состояния при КВД и удовлетворительно предсказывает температуру предварительного отжига, при которой параметр решетки при КВД не меняется. Результаты настоящей работы подтверждают применимость модели Ландау для рассмотрения особенностей поведения наблюдаемых величин в двухкомпонентных кристаллах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00625, <https://rscf.ru/project/22-29-00625/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Метлов Л.С. Физика мегапластической (интенсивной) деформации твердых тел // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1090–1097.
2. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Kriegel M.J., Fabrichnaya O.B., Baretzky B., Hahn H. Phase transformations in Ti–Fe alloys induced by high pressure torsion // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 1835–1841.
3. Straumal B.B., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Fabrichnaya O.B., Kriegel M.J., Baretzky B., Jiang J.-Z., Dobatkin S.V. Phase transformations in the severely plastically deformed Zr–Nb alloys // Mater. Lett. 2012. V. 81. P. 225–228.
4. Kulagin R., Beygelzimer Y., Ivanisenko Yu., Mazilkin A., Straumal B., Hahn H. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion // Mater. Lett. 2018. V. 222. P. 172–175.
5. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Mazilkin A.A., Kogtenkova O.A., Kurmanaeva L., Korneva A., Zięba P., Baretzky B. Phase transitions induced by severe plastic deformation: steady-state and equifinality // Int. J. Mater. Res. 2015. V. 106. P. 657–664.
6. Straumal B.B., Protasova S.G., Mazilkin A.A., Rabkin E., Goll D., Schütz G., Baretzky B., Valiev R. Deformation-driven formation of equilibrium phases in the Cu–Ni alloys // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 360–367.
7. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Kurmanaeva L., Baretzky B., Kucheev Y.O., Zięba P., Korneva A., Molodov D.A. Phase transitions during high pressure torsion of Cu–Co alloys // Mater. Lett. 2014. V. 118. P. 111–114.
8. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zięba P. High pressure torsion of Cu–Ag and Cu–Sn alloys: Limits for solubility and dissolution // Acta Mater. 2020. V. 195. P. 184–198.
9. Straumal B., Kilmametov A., Korneva A., Zięba P., Zavorotnev Yu., Metlov L., Popova O., Baretzky B. The enrichment of (Cu, Sn) solid solution driven by the high pressure torsion // Crystals. 2021. V. 11. P. 766.
10. Korneva A., Kilmametov A., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Popova O.Yu., Baretzky B. The enrichment of solid solution in a two-phase alloy during the high pressure torsion // Mater. Lett. 2021. V. 302. P. 130386.
11. Зыков В.С. Моделирование волновых процессов в возбудимых средах. М.: Наука, 1984. 166 с.
12. Metlov L.S. Formation of the internal structure of solids under severe load // Phys. Rev. E 2010. V. 81. P. 051121.
13. Metlov L.S. Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 165506.
14. Metlov L.S. Nonequilibrium dynamics of a two-defect-system under severe load // Phys. Rev. E 2014. V. 90. P. 022124.
15. Khomenko A.V., Troshchenko D., Metlov L.S. Effect of stochastic processes on structure formation in nanocrystals

- talline materials under severe plastic deformation // *Phys. Rev. E*. 2019. V. 100. P. 022110.
16. Шубников А.В. Могут ли существовать в природе такие кристаллы, которые по признакам симметрии относятся к одной сингонии, а по геометрическим константам – к другой? // *Зап. Всесоюзн. минералог. об-ва*. 1956. Т. 85. Вып. 1. С. 108–109.
 17. Эренрейх Г., Шварц Л. Электронная структура сплавов. М.: Мир, 1979. 200 с.
 18. Zavorotnev Yu.D., Pashinskaya E.H., Varyukhin V.N., Popova O.Yu. Distribution of ferromagnetic moments in crystals under external twisting // *JMMM*. 2014. V. 349. P. 244–248.
 19. Лифшиц Е.М., Питаевский Д.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528с.
 20. Glezer A.M., Timshin A., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V., Ezhova A.G. Unusual behavior of long-range order parameter in Fe₃Al superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 744. P. 791–796.
 21. Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A. Yu., Popova O.Yu. Effects of relaxation and pre-history in the course of plastic twisting // *Physica B: Condensed Matter*. 2019. V. 567. P. 138–141.