

МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ДАЛЬНЕГО АТОМНОГО ПОРЯДКА В СПЛАВАХ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ L_{12} , СВЯЗАННЫЕ С ГЕНЕРАЦИЕЙ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

В. А. Старенченко, О. Д. Пантюхова, С. В. Старенченко, С. Н. Колупаева

*Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2;
E-mail: ksnv@tisi.tomsk.su*

Рассмотрен деформационный механизм разупорядочения, связанный с генерацией деформационных точечных дефектов в упорядоченных по типу L_{12} материалах. Получено уравнение, описывающее изменение степени дальнего порядка, обусловленное осаждением генерирующихся межузельных атомов на вакантные места. Рассмотрен также механизм разрушения дальнего атомного порядка, связанный с накоплением антифазных границ при переполнении краевых сверхдислокаций. Получено соотношение, описывающее интенсивность изменения параметра дальнего порядка для данного механизма.

Пластическая деформация вызывает гетерогенное превращение порядок–беспорядок, при котором в упорядоченном материале деформация создает разупорядоченные области, объемная доля которых возрастает в процессе деформации [1-2]. Механизмы разупорядочения, инициируемые пластической деформацией, можно разделить на два класса. К первому из них относятся механизмы, которые изменяют дальний атомный порядок в плоскостях движения дислокаций вследствие генерации антифазных границ (АФГ) движущимися дислокациями. Другая группа механизмов приводит к понижению дальнего порядка в объеме деформируемого материала и связана, прежде всего, с генерацией точечных дефектов в процессе пластической деформации.

В настоящей работе проводятся оценки вкладов в разрушение дальнего атомного порядка в сплавах со сверхструктурой L_{12} деформационных механизмов, связанных а) с генерацией точечных дефектов, б) с переполнением краевых дислокаций под воздействием неравновесных деформационных точечных дефектов.

Деформационное разрушение дальнего атомного порядка, связанное с осаждением межузельных атомов на вакантные места

При пластической деформации кристаллических материалов происходит генерация точечных дефектов, одним из механизмов которой является механизм неконсервативного волочения порогов дислокациями винтовой или близкой к винтовой ориентации. При движении дислокаций с порогами возможна генерация как вакансий, так и межузельных атомов [3], что в упорядоченных сплавах может приводить к уменьшению степени дальнего порядка. Это связано с тем, что вероятности осаждения межузельных атомов на вакантные узлы обычно мало зависят от того, к какой подрешетке принадлежит вакантный узел, и от того, к какому сорту принадлежит межузельный атом, поскольку энергия, выделяемая при аннигиляции межузельного атома с вакансией, значи-

тельно превосходит энергию упорядочения. В связи с этим в первом приближении можно считать, что осаждение межузельных атомов на вакантные узлы носит случайный характер.

Рассмотрим упорядоченный сплав, кристаллическую решетку которого, состоящую из N атомов, расположенных в N узлах, можно представить в виде двух подрешеток. Вслед за [4] обозначим N_A, N_B – число атомов сорта A и B ; N_1, N_2 – число узлов в 1^{II} и 2^{II} подрешетках; $N_A^{(1)}, N_B^{(1)}, N_A^{(2)}, N_B^{(2)}$ – число атомов сорта A и B в 1^{II} и 2^{II} подрешетках соответственно. Сплав стехиометрического состава будем считать полностью упорядоченным при условии, что все атомы сорта A находятся в узлах 1^{II} подрешетки, сорта B – в узлах 2^{II} подрешетки. Параметр дальнего порядка, описывающий состояние упорядоченного сплава, согласно [4], определяется следующим образом:

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{1 - \nu} \quad (1)$$

где $P_A^{(1)} = N_A^{(1)}/N_1$ – вероятность замещения атомами сорта A узлов в 1^{II} подрешетке, $C_A = N_A/N = N_A/(N_A + N_B)$ – относительная атомная концентрация атомов сорта A , $\nu = N_1/N = N_1/(N_1 + N_2)$ – относительная концентрация узлов в 1^{II} подрешетке.

Пусть монокристалл упорядоченного сплава подвергается деформации. При приросте деформации на величину Δa в деформируемом материале возникает в результате движения сдвигообразующих дислокаций некоторое количество межузельных атомов и вакансий, прирост концентрации которых обозначим ΔC_i и ΔC_v соответственно. Для простоты допустим, что $\Delta C_i = \Delta C_v$. В силу того, что межузельные атомы обладают высокой подвижностью, предположим, что они мгновенно после образования случайным образом перераспределяются на вакантные места.

Поскольку $\Delta C_i = \Delta C_v$, за деформацию Δa в результате генерации точечных дефектов сдвигообразующими дислокациями в 1^{II} подрешетке образуется после изъятия из узлов $\Delta C_i N_A^{(1)}$ атомов сорта A и $\Delta C_i N_B^{(1)}$ атомов сорта B число вакантных мест, равное $\Delta C_i N_1$. В 1^{II} подрешетке после изъятия $\Delta C_i N_A^{(1)}$ атомов сорта A останется $N_A^{(1)}(1 - \Delta C_i)$ атомов сорта A .

На вакантные места будут случайным образом размещены межузельные атомы как сорта A , так и сорта B . Атомов сорта A добавится число, равное $C_A \Delta C_i N_1$. Следовательно, после генерации и перераспределения некоторого количества межузельных атомов, в узлах 1^{II} подрешетки окажется число атомов сорта A , равное: $\tilde{N}_A^{(1)} = N_A^{(1)}(1 - \Delta C_i) + C_A \Delta C_i N_1$. Переходя к вероятности замещения атомами сорта A узлов 1^{II} подрешетки, и учитывая формулу (1) для степени дальнего порядка, получим $\Delta \eta = -\eta \Delta C_i$. Откуда следует, что $d\eta/da = -\eta dC_i/da$.

Уравнение, описывающее накопление точечных дефектов, получено нами в работе [5] и имеет вид:

$$\frac{dC_k}{da} = \frac{1}{(30 \dots 60)} p_j \xi B \frac{\tau}{G} \quad (2)$$

Здесь p_j – доля порогаобразующих дислокаций леса, ξ – доля дислокаций леса, B – константа, определяемая вероятностью образования дислокационного соединения, G – модуль сдвига, τ – деформирующее напряжение. Следовательно, для интенсивности изменения параметра дальнего порядка, связанного с осаждением генерирующихся межузельных атомов на вакантные места можно записать:

$$\frac{d\eta}{da} = -\eta \frac{1}{(30 \dots 60)} p_j \xi B \frac{\tau}{G} \quad (3)$$

Деформационное разрушение дальнего атомного порядка, обусловленное переползанием краевых дислокаций

В упорядоченных сплавах одним из типов деформационных дефектов, влияющих на состояние дальнего атомного порядка материала, являются антифазные границы (АФГ).

Экспериментальные исследования [6] показывают, что нарушение правильных связей вблизи АФГ может распространяться на несколько атомных плоскостей при комнатной температуре и на десятки и сотни атомных плоскостей вблизи температуры фазового перехода. Это позволяет утверждать, что АФГ размыты и имеют некоторую физическую толщину, внутри которой величина параметра порядка отлична от его значений в домене. Следовательно АФГ может быть представлена как некоторая прослойка кристалла толщиной δ , степень порядка внутри которой равна $k_0\eta_0$, где η_0 - средняя степень порядка внутри антифазного домена, $k_0 \in (0, 1)$.

Для параметра дальнего порядка, измеренного по величине сверхструктурных отражений сплава, содержащего антифазные границы с общей площадью S^* в единице объема кристалла, можно получить соотношение

$$\eta^2 = \eta_0^2 [1 - \delta S^* (1 - k_0^2)], \quad (4)$$

позволяющее оценить изменение дальнего атомного порядка, связанное с размножением антифазных границ.

Определим интенсивность накопления площади АФГ, связанную с переползанием краевых дислокаций и соответственно оценим интенсивность изменения параметра дальнего порядка.

Пусть краевая дислокация переползает со скоростью v . Тогда за время dt она замещает в единице объема общую площадь, равную: $\Delta S^* = v dt \rho \theta$, где ρ - плотность дислокаций, θ - доля краевых дислокаций. В соответствии с этим будем иметь: $dS^*/da = v \rho \theta / \dot{a}$, где \dot{a} - скорость деформации. Скорость переползания краевых дислокаций может быть представлена в виде [7]: $v = \tau a_i^3 D_{CK} C_k / k T b \chi$, где C_k - концентрация точечных дефектов, a_i - параметр решетки, k - постоянная Больцмана, T - температура деформирования, b - модуль вектора Бюргерса, χ - ориентационный множитель, $D_{CK} = D_0 \exp(-E_k/kT)$, E_k - энергия активации миграции k -го точечного дефекта, $D_0 = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. В простейшем приближении для двух типов точечных дефектов (вакансий C_V и межузельных атомов C_i) суммарная интенсивность генерации АФГ будет равна:

$$\frac{dS^*}{da} = \frac{\tau a_i^3 D_0 \theta}{\dot{a} \chi k T b} [\exp(-E_V/kT) + \exp(-E_i/kT)] C_K \rho. \quad (5)$$

Следовательно, для интенсивности изменения параметра дальнего порядка можно записать:

$$\frac{d\eta}{da} = -\frac{\eta_0^2}{2\eta} (1 - k_0^2) \delta \frac{a_i^3 D_0 \theta}{\dot{a} \chi k T b} [\exp(-E_V/kT) + \exp(-E_i/kT)] C_K \tau \rho. \quad (6)$$

Здесь предполагается, что процессы переползания, вызванные межузельными атомами и вакансиями независимы. Это означает, что соотношение (6) представляет собой верховую оценку интенсивности изменения степени дальнего порядка.

Генерация точечных дефектов при пластической деформации монокристаллов $L1_2$ сплавов может быть представлена в виде (2). Определим функцию, описывающую интенсивность аннигиляции точечных дефектов связанную с их осаждением на краевых дислокациях в предположении, что взаимной аннигиляции межузельных атомов и ва-

кансий не происходит.

Пусть в процессе пластической деформации в единице объема образовалось Δn^* точечных дефектов (например, межузельных атомов). Каждый межузельный атом, осевший на дислокацию, увеличивает площадь антифазной границы на b^2 . Следовательно, можно записать: $\Delta S^*/\Delta a = b^2 \Delta n^*/\Delta a$. Переходя к концентрации точечных дефектов и учитывая, что $\Delta C_k = \Delta n^* \Omega$, где $\Omega = b^3$ - атомный объем получим соотношение, определяющее интенсивность аннигиляции точечных дефектов на дислокациях: $dC_k/da = -b dS/da$.

Таким образом, уравнение баланса деформационных точечных дефектов может быть записано в виде:

$$\frac{dC_k}{da} = \frac{1}{(30...60)} \rho_j \zeta B \frac{\tau}{G} - \frac{a_1^3 D_0 \theta}{\dot{\alpha} \chi kT} [\exp(-E_V/kT) + \exp(-E_I/kT)] C_K \tau \rho. \quad (7)$$

Расчеты изменения параметра дальнего порядка в модели дислокационной кинетики сплавов со сверхструктурой L1₂

В работе [8] была сформулирована математическая модель дислокационной кинетики в сплавах со сверхструктурой L1₂ в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = C_1 \frac{(\alpha G b)^2 \rho}{\tau} + \frac{C_2 e^{-U_1/kT} + C_3 e^{-U_2/kT}}{G b \rho^{1/2}}, \quad (8)$$

$$\frac{d\tau}{d\varepsilon} = \frac{\alpha G b}{2\sqrt{\rho}} \left(C_1 \frac{(\alpha G b)^2 \rho}{\tau} + \frac{C_2 e^{-U_1/kT} + C_3 e^{-U_2/kT}}{G b \rho^{1/2}} \right).$$

Здесь ε - относительная деформация; $\tau = \tau_f + \alpha G b \rho^{1/2}$ - напряжение сдвига, где $\tau_f = \tau_0^{(1)} \exp(-U_1/kT) + \tau_0^{(2)} \exp(-U_2/kT)$ - напряжение трения; $\alpha = \alpha_0 - \beta T$ - параметр, характеризующий междислокационные взаимодействия; $\tau_0^{(1)}$, $\tau_0^{(2)}$, α_0 , β , - константы, независимые от температуры; U_1, U_2 - энергии активации самоблокировки винтовых и краевых компонент сверхдислокационных петель. Дополнив систему уравнений (8) уравнениями (3) и (6), (7) получим математическую модель, допускающую расчеты изменения параметра дальнего порядка, обусловленного влиянием деформационных точечных дефектов. В рамках этой модели были проведены расчеты зависимости степени дальнего порядка от деформации $\eta(\varepsilon)$ для описанных механизмов. Значения параметров, необходимые для решения системы уравнений были приняты равными [8]: $C_1 = 6 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$; $\alpha_0 = 1,8$; $\beta = 1,8 \cdot 10^{-3}$; $C_2 = 5 \cdot 10^{16} \text{ Н/м}^4$; $C_3 = 10^{23} \text{ Н/м}^4$; $G = 8 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$; $b = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $U_1 = 0,01 \text{ эВ}$; $U_2 = 0,07 \text{ эВ}$; $\tau_0^{(1)} = 300 \text{ МПа}$; $\tau_0^{(2)} = 1700 \text{ МПа}$. Были использованы следующие значения параметров: $\eta_0 = 1$; $k_0 = 0,5$; $\theta = 0,5$; $\chi = 0,42$.

Результаты расчетов для различных температур, с начальными условиями $\rho(0) = 10^{12} \text{ м}^{-2}$; $\tau(0) = \tau_f + \alpha G b \rho(0)^{1/2}$; $\eta(0) = 1$ приведены на рисунках 1-4.

Изменение степени порядка с деформацией в L1₂ сплавах для механизма, описывающего разрушение дальнего атомного порядка, связанного с осаждением межузельных атомов на вакантные места, представлены на рисунках 1-2. На рис. 1. приведены зависимости параметра дальнего порядка η от деформации ε для широкого интервала температур испытания и доли неподвижных порогов, 0,4 (рис. 1,а), и 0,2 (рис. 1,б). Из полученных рисунков видно, что механизм вносит существенный вклад в разрушение дальнего атомного порядка в L1₂ сплавах при деформациях, превышающих сотни про-

центров. Это означает, что заметное нарушение дальнего порядка рассмотренным механизмом можно ожидать лишь в областях локализации деформации, где степень деформации может достигать сотни процентов, либо в условиях специальных обработок, в которых используются глубокие деформации (прокатка, волочение, штамповка, обработка в камере Бриджмена и тому подобное).

При разных степенях деформации модель предсказывает различные изменения параметра дальнего порядка с температурой (рис. 1.). При умеренных деформациях разрушение дальнего атомного порядка более интенсивно происходит при повышенных температурах, при глубоких деформациях наблюдается обратное. Это связано с тем обстоятельством, что накопление дислокаций в определенном интервале температур аномально, то есть возрастает с увеличением температуры [8].

На рис. 2. представлены зависимости параметра дальнего порядка от деформации для различных долей неподвижных порогов и температур 293 К (рис. 2,а) и 673 К (рис. 2,б). Из рисунков следует, что с увеличением доли неподвижных порогов параметр дальнего порядка уменьшается. Это является естественным, поскольку при увеличении доли порогов, движущихся в результате неконсервативного волочения винтовыми дислокациями, увеличивается количество генерируемых точечных дефектов (межузельных атомов и вакансий), которые, нарушая порядок в расположении атомов, разрушают материал.

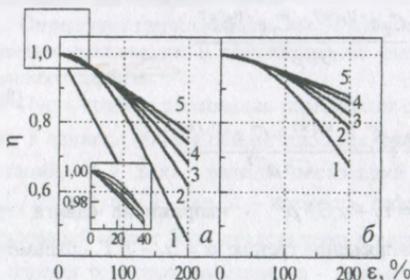


Рис. 1. Зависимость параметра дальнего порядка от деформации для механизма, описывающего разрушение дальнего атомного порядка, связанного с осаждением межузельных атомов на вакантные места, для различных температур (К): 1-77, 2-293, 3-423, 4-573, 5-673, при доли неподвижных порогов, равной 0,4-(а); 0,2-(б).

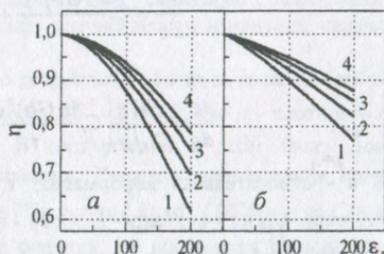


Рис. 2. Зависимость параметра дальнего порядка от деформации для механизма, описывающего разрушение дальнего атомного порядка, связанного с осаждением межузельных атомов на вакантные места, при различных долях неподвижных порогов: 1-0,4; 2-0,3; 3-0,24; 4-0,2; для различных температур (К): 293 - (а), 673 (б).

Зависимости параметра дальнего порядка от деформации, рассчитанные для механизма, описывающего разрушение дальнего атомного порядка, связанного с переползанием краевых сверхдислокаций под воздействием деформационных точечных дефектов, представлены на рисунках 3-4. Из рисунков видно, что значительное нарушение дальнего атомного порядка обнаруживается при деформациях 80%. Особенно заметным это нарушение становится при значительных величинах размытия антифазных границ. В силу этого, а также в силу того, что процесс переползания краевых дислокаций при высоких температурах становится более интенсивным можно ожидать, что этот механизм в большей степени будет проявляться при повышенных температурах в результате уве-

ления размытия АФГ при увеличении температуры [6] и возрастании скорости переползания дислокаций. Общее уменьшение порядка, однако, как и в случае первого механизма, не столь значительно, как это наблюдается в экспериментальных исследованиях [1-2]. Можно полагать, что и в этом случае, существенные изменения дальнего порядка в реальных экспериментах будут наблюдаться лишь в областях локализации пластической деформации.

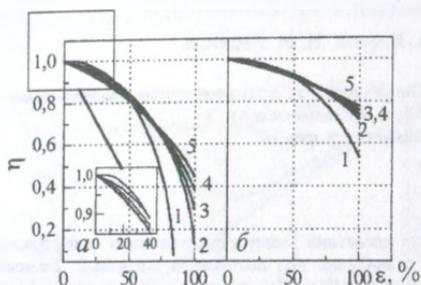


Рис. 3. Зависимость параметра дальнего порядка от деформации для механизма, описывающего разрушение дальнего атомного порядка, связанного с переползанием краевых дислокаций, для скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$, толщины АФГ $2,5 \text{ нм}$; доли неподвижных порогов равной $0,4$ -(а), $0,2$ -(б) и различных температур (К): 1-77, 2-293, 3-423, 4-573, 5-673.

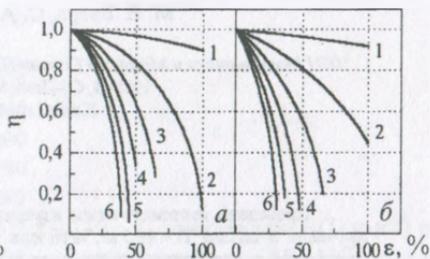


Рис. 4. Зависимость параметра дальнего порядка от деформации для механизма, описывающего разрушение дальнего атомного порядка, связанного с переползанием краевых дислокаций, для скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$, доли неподвижных порогов равной $0,4$ -(а), $0,2$ -(б), температуры 673 К и различной толщины АФГ (нм): 1-0,5; 2-2,5; 3-5; 4-7,5; 5-10; 6-12,5.

Ряд допущений, используемых в модели, позволяет нам рассматривать данные результаты лишь как оценку максимально возможных изменений дальнего порядка, вызванных рассматриваемыми механизмами. Это связано, прежде всего, с тем, что в модели не учтены процессы термического упорядочения, которые становятся существенными при повышенных температурах. Очевидно, что учет этого обстоятельства необходим и может существенно уменьшить эффекты разрушения дальнего атомного порядка при повышенных температурах.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS-97-31994.

Список литературы

1. Старенченко С. В., Замяткина И. П., Старенченко В. А., Козлов Э. В. Исследование деформационного нарушения дальнего порядка в сплаве $\text{Cu} - 22 \text{ ат \% Pt}$ // ФММ. - 1998. - Т. 85. № 2. - С. 122-127.
2. Старенченко С. В., Сизоненко Н. Р., Замяткина И. П., Старенченко В. А., Козлов Э. В. Влияние деформации на структуру упорядоченного и разупорядоченного сплава состава, близкого к Au_2Cu // Порошковая металлургия. - 1997. - № 3/4. - С. 33-37.
3. Фридель Ж. Дислокации. - Пер. с англ. М.: Мир, 1967. - 643 с.
4. Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. - М.: Наука, 1966, 488 с.
5. Старенченко С. В., Старенченко В. А., Колупаева С. Н., Пантюхова О. Д. Генерация точечных дефектов в сплавах со сверхструктурой L1_2 // Изв. вузов. Физика. - 2000. - № 1. - С. 66-70.
6. Leroux C., Loiseau A., Cadeville M. C. et al Order-disorder transformation in $\text{Co}_3\text{Pt}_7\text{O}$ alloy: evidence of wetting from the antiphase boundaries // J. Phys.: Condens. Matter. 1990, № 2, p. 3479-3495.
7. Косевич А. М. Дислокации в теории упругости. Киев: Наук. думка, 1978, 219 с.
8. Старенченко В. А., Соловьева Ю. В., Абзаев Ю. А. Накопление дислокаций и термическое упрочнение в сплавах со сверхструктурой L1_2 // ФТТ. - 1999. - Т. 41. - № 3. - С. 454-461.