

О МЕХАНИЗМЕ УСКОРЕНИЯ ДИФфуЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б.

*Белорусский национальный технический университет, г. Минск
Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, mtk_vit@mail.ru
Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, khina@tut.by*

Явление существенного ускорения диффузии в твердых металлах под действием периодической пластической деформации (ППД) было обнаружено при различных режимах нагружения в широком интервале температур [1-4], а также при ультразвуковой обработке [5]. При этом эффективный, т.е. кажущийся коэффициент диффузии атомов примеси возрастает на несколько порядков и в ряде случаев приближается к значению, характерному для твердых металлов вблизи температуры плавления. Периодическая пластическая деформация, которая сопровождается ускоренным диффузионным массопереносом и приводит к образованию метастабильных фаз (пересыщенных твердых растворов, квазикристаллических и аморфных фаз) и структур (нанокристаллических зерен), наблюдается при механическом легировании (МЛ) металлических порошков [6]. При МЛ, которое осуществляют в атриторах, вибрационных и планетарных мельницах и других устройствах, деформация частиц происходит при соударениях типа “шар-частица-шар” или “шар-частица-стенка” во время работы устройства.

В работе [7] установлено, что наблюдается существенное ускорение диффузии и формирование наноструктурированного приповерхностного слоя при шариковой обкатке меди, алюминия с предварительно нанесенным металлическим и неметаллическим покрытием. Шариковая обкатка является эффективным, технологичным и экономичным способом создания регуляризованных наноструктур посредством интенсивного деформирования, и за счет присущих этому способу сильно локализованных деформаций можно избежать хрупкого разрушения, создавая при этом в приповерхностном слое интересные для исследований и практических применений наноструктуры.

Следует отметить, что физико-химический механизм ускоренной диффузии в условиях интенсивной ППД до сих пор недостаточно исследован. Роль диффузионного массопереноса при ППД (в частности, применительно к процессам МЛ) не так давно была предметом острой дискуссии в литературе. Так, в работе [8] на качественном уровне описаны физические факторы, которые способствуют ускорению твердофазной диффузии (например, генерация неравновесных дефектов), но не приведено никаких численных расчетов или оценок. В статье [9] с использованием простых оценок, основанных на классической теории диффузии (которая отнюдь не учитывает физические факторы, действующие в условиях ППД), сделан прямо противоположный вывод о незначительной или даже негативной роли диффузии в формировании твердых растворов или интерметаллических фаз при ППД. В немногочисленных теоретических работах моделировали только диффузию по дислокациям в условиях МЛ [10], либо изменение геометрии диффузионной пары за счет деформации с использованием обычного уравнения диффузии (закона Фика) [11] без учета роли деформационно-индуцированных дефектов. При этом качестве времени диффузионного массопереноса использовали длительность всего процесса МЛ (от 1 ч [10] до 50 ч [11]) без учета того факта, что при МЛ время деформационного воздействия существенно меньше длительности пауз между ударами. В работе [11] при расчетах для всего времени МЛ принимали значения коэффициентов объемной диффузии при повышенной температуре, которую произвольно варьировали (в интервале 505-560 К для системы Cu-Zn и до 825 К для Cu-Ni) для достижения согласования с экспериментальными данными по степени легирования. Это мотивировали разогревом порошковых частиц при соударениях [11], хотя известно, что после кратковременного удара температура быстро падает до исходной [12] за счет высокой теплопроводности металлов. Отметим также, что характеристики механического соударения при МЛ в

вибрационной мельнице типа SPEX (время удара, степень ε и скорость пластической деформации $\dot{\varepsilon}=d\varepsilon/dt$) для разных металлов были оценены на основе теории Герцевского удара [13, 14]; показано, что для Al, Fe и Ni скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ при ударах во время МЛ весьма велика – до 10^3 - 10^4 с⁻¹, а температура кратковременного локального разогрева во время удара за счет диссипации энергии деформации) мала – всего несколько десятков градусов.

Как отмечалось ранее [15], подобная ситуация обусловлена недостаточной изученностью указанного процесса в теоретическом аспекте на фоне большого объема накопленных экспериментальных результатов по МЛ [6].

В литературе для качественного объяснения ускоренной диффузии легирующих примесей при ППД некоторое распространение получила точка зрения, что скользящие дислокации переносят (увлекают) захваченные ими атомы примеси. В самом деле, известно, что в металлах существует энергия связи между дислокацией (в основном краевой) и атомами примеси, которая составляет $E_b = 0.2$ - 0.5 эВ для атомов внедрения и $E_b = 0.05$ - 0.1 эВ для атомов замещения. Наличие E_b обусловлено локальным упругим взаимодействием: атом примеси (особенно атом внедрения – азот, углерод) искажает вокруг себя решетку. То же относится к краевой дислокации; с ней связан так называемый свободный объем. Поэтому примеси, особенно атому внедрения, с точки зрения минимизации локальной упругой энергии “выгодно” находиться в ядре дислокации. Именно с этим фактором связано твердорастворное упрочнение сплавов: скользящая дислокация взаимодействует с примесными атомами, находящимися в плоскости ее скольжения, возникает сила пиннинга, которая закрепляет дислокацию на этом атоме и заставляет участки дислокации выгибаться под действием сдвигающего напряжения, действующего в плоскости скольжения. При увеличении последнего (т.е. увеличении внешнего напряжения) происходит депиннинг – отрыв дислокации от примесных атомов, ее смещению к следующим атомам, и т.д.

В ряде случаев (низколегированные стали, сплавы Al-Mg) действительно наблюдается увлечение атомов примеси из-за наличия E_b при пластической деформации – это эффект Портевена - Ле-Шателье, т.е. наличие зубцов на кривой пластического течения. Условия реализации этого эффекта: 1) повышенная температура (100-300 °С) и 2) малая скорость деформации (обычно соответствующая стандартному тесту на растяжение). На самом деле механизм этого эффекта таков: когда скользящая дислокация отрывается от примесных атомов, последние совершают диффузионный скачок в локальном поле напряжений, поскольку для скачка в сторону дислокации энергия активации на величину E_b ниже, чем в противоположном направлении. В результате примесные атомы успевают догнать свою дислокацию и опять тормозят ее движение, и т.д. Однако вышеуказанные условия, прежде всего малая скорость скольжения дислокаций, далеко не всегда выполняются при ППД. Кроме того, в обычных микрокристаллических металлах (с размером зерен ~1-100 мкм) в общем случае скользящая краевая дислокация не может преодолеть границу зерен, поскольку она не может поменять свою плоскость скольжения. Передача пластической деформации между зернами осуществляется по механизму Котрелла, который включает 1) образования плоского скопления дислокаций (pile-up) в данном зерне у границы и возникновения поля напряжений, 2) блокировка полем напряжений источника дислокаций в данном зерне и инициирование источников дислокаций в соседнем зерне и 3) смещение в виде уступов границы зерен – т.е. согласованная пластическая деформация соседних зерен.

Из вышеизложенного следует, что в случае, когда имеется контакт двух разнородных металлов или металла со слоем неметалла, увлечение скользящими дислокациями атомов примеси при ППД в микрокристаллических металлах возможно только в пределах одного зерна. Эффект Портевена - Ле-Шателье имеет место в сплаве потому, что атомы примеси изначально находятся во всем объеме, т.е. во всех зернах.

Если при ППД в металле формируется наноструктура (вероятнее всего, из-за генерации большого количества дислокаций и протекания динамического возврата –

выстраивания их в дислокационные стенки из-за взаимодействия локальных упругих полей, формирования малоугловых границ ячеек (блоков), которые могут преобразоваться в высокоугловые границы нанозерен), то ситуация меняется. Если размер зерна меньше, чем минимальный диаметр дислокационной петли, необходимой для источников Франка-Рида (5-10 нм), то последние не могут работать в таком зерне. Тогда источниками и стоками дислокаций при пластической деформации становятся границы зерен. Но это вовсе не означает, что скользящая через зерно дислокация может пересечь границу. Подойдя к границе, она внедряется в нее и происходит так называемая делокализация ее ядра – превращение внутризеренной дислокации в зернограничную. Локальная энергия границы и ее свободный объем возрастают, и граница испускает дислокацию в соседнее зерно (это будет уже другая дислокация).

Если предположить, что в данном зерне имеет место увлечение атомов примеси скользящими дислокациями, то тогда атомы примеси будут накапливаться в границах нанозерен, и далее они будут увлекаться в соседнее зерно этими новыми дислокациями (но только в случае, если скорость их скольжения достаточно мала – т.е. соответствует условию реализации вышеописанного механизма эффекта Портевена - Ле-Шателье). Но при развитой сетке границ нанозерен диффузия атомов примеси будет протекать преимущественно по границам зерен, так что экспериментально разделить роль двух эффектов (накопление атомов в границе из-за их увлечения скользящими дислокациями в зернах и из-за обычной зернограничной диффузии) – весьма затруднительно. Кроме того, при высокой плотности дислокаций существенный вклад в общий диффузионный поток атомов может вносить диффузия вдоль дислокаций.

Ранее была разработана теория неравновесной ускоренной диффузии при интенсивной ППД применительно к МЛ для атомов замещения, которые в обычных условиях диффундируют по вакансионному механизму [16,17]. В ней учитывается генерация при ППД большого количества неравновесных вакансий при так называемом протаскивании ступенек скользящими винтовыми дислокациями (механизм Хирша-Мотта [18]), повышение локального коэффициента диффузии атомов замещения из-за наличия неравновесных вакансий, диффузия неравновесных точечных дефектов разного сорта (вакансий и собственных межузельных атомов), их рекомбинация и осаждение на краевых участках дислокационных петель, а также влияние диффузионного потока вакансий на поток легирующих атомов из-за наличия недиагональных членов в матрице коэффициентов диффузии. Как показали расчеты, последний фактор (так называемый обратный эффект Киркендалла) играет наиболее важную роль в ускорении диффузии атомов замещения – существенно большую, нежели простое повышение собственного коэффициента диффузии атомов примеси из-за неравновесной концентрации вакансий.

В рассматриваемом процессе (обкатка роликом поверхности металлической детали с покрытием) ускорение диффузии может быть обусловлено совокупным действием описанных выше механизмов. При этом для примеси замещения важную роль может играть возникновение при ППД локальных потоков неравновесных вакансий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Белорусского фонда фундаментальных исследований № Т16Р-190.

Список литературы:

1. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов / Л.Н.Лариков, В.М.Фальченко, В.Ф.Мазанко, С.М.Гуревич и др. // Доклады АН СССР. - 1975. – Т.221, № 5. – С. 1073-1075.
2. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М. Некоторые закономерности миграции атомов в условиях скоростной пластической деформации // Металлофизика. - 1983. – Т.5, № 4. – С.74-90.
3. Влияние дефектов кристаллической структуры на подвижность атомов в металлах при ударном сжатии / В.В.Арсенюк, Д.С.Герцрикен, В.Ф.Мазанко, В.М.Тышкевич и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 7. – С.927-937.
4. Особенности распределения атомов в металлах при импульсном воздействии / В.В.Арсенюк, Д.С.Герцрикен, В.Ф.Мазанко, В.М.Тышкевич и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 9. – С.1203-1212.
5. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978.
6. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – V. 46, № 1-2. – P. 1-184.
7. Классен Н.В., Кобелев Н.П., Мышляев М.М., Клубович В.В. , Кулак М.М., Хина Б.Б. Особенности структуры и свойств металлов, деформируемых обкаткой шариком / Международный симпозиум “Перспективные материалы и технологии”, 22–26 мая 2017 года, Витебск, Беларусь: материалы симпозиума: в 2 ч. / Витебск: УО “ВГТУ”, 2017. – Ч.2. 190-192.
8. Фарбер В.М. Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной холодной пластической деформации металлов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – № 8. – С. 3-9.
9. Штремель М.А. Об участии диффузии в процессах механического легирования // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – № 8. – С. 10-12.
10. Rabkin E., Estrin Y. Pipe diffusion along curved dislocations: an application to mechanical alloying // Scripta Materialia. – 1998. – V. 39, № 12. – P. 1731-1736.
11. Mathematical modelling of the mechanical alloying kinetics / Т.К.Mahapatra, D.Das, I.Manna, S.K.Pabi // Acta Materialia. – 1998. – V. 46, № 10. – P. 3501-3510.
12. Benjamin J.S. Fundamentals of mechanical alloying // Materials Science Forum. – 1992. – V. 88-90. – P. 1-18.
13. Maurice D.R., Courtney T.H. The physics of mechanical alloying: a first report // Metallurgical Transactions A. – 1990. – V. 21A, № 2. – P. 289-303.
14. Courtney T.H. Modeling of mechanical milling and mechanical alloying // Reviews in Particulate Materials. – 1994. – V. 2. – P. 63-116.
15. Khina B.B., Froes F.H. Modeling mechanical alloying: advances and challenges // Journal of Metals (JOM). – 1996. – V. 48, № 7. – P. 36-38.
16. B.B.Khina, I.Solpan, G.F.Lovshenko. Modelling accelerated solid-state diffusion under the action of intensive plastic deformation // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, № 16-17. – P. 5135-5138.
17. Б.Б.Хина, Г.Ф.Ловшенко, В.М.Константинов, Б.Форманек. Математическая модель твердофазной диффузии при периодической пластической деформации // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. Т. 27, № 5. – С.609-623.
18. Набарро Ф.Р.Н., Базинский З.С., Холт Д.Б. Пластичность чистых монокристаллов. – М.: Металлургия, 1967.