

УДК 621.762:669.71

Б. Б. Хина, д-р физ.-мат. наук, Г. Ф. Ловшенко, канд. техн. наук, доц.**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ В СИСТЕМЕ Ni–Cr**

Для системы Ni–Cr разработана математическая модель твердофазной диффузии в условиях периодической пластической деформации (имеющей место при обработке порошковой шихты в энергонапряженном механореакторе), учитывающая генерацию неравновесных точечных дефектов при ударе и их релаксацию в паузах между ударами, что приводит к ускорению диффузионных процессов, в свою очередь обуславливающих образование пересыщенных твердых растворов, способствующих неравновесному фазовому переходу – образованию квазикристаллических и/или аморфных фаз.

Введение

Периодическая пластическая деформация (ППД), имеющая место при различных видах обработки, включая и механическое легирование (МЛ), существенно ускоряет твердофазную диффузию в металлах [1–6]. Эффективный (кажущийся) коэффициент диффузии может возрастать на несколько порядков, приближаясь к значению, характерному для металлов вблизи температуры плавления. Ускоренный диффузионный массоперенос, имеющий место при МЛ в системах на основе металлов, приводит к образованию метастабильных фаз (пересыщенных твердых растворов, квазикристаллических и аморфных фаз) и структур (нанокристаллических зерен).

Открытое в начале 70-х гг. [7] МЛ осуществляется в энергонапряженных устройствах – механореакторах (аттриторы, вибрационные, планетарные мельницы и др.) [8–11], получает применение для синтеза новых металлических материалов, в том числе композиционных, с уникальными свойствами [6, 12, 13]. В химической технологии способ применяется для механической активации (МА) неорганических веществ, интенсифицирующей процессы синтеза различных продуктов, получения метастабильных соединений и изменения свойств известных веществ [14].

Физико-химические механизмы явлений, наблюдаемых при МЛ/МА, до сих пор недостаточно исследованы [8–11, 14]. Известны механические модели МЛ/МА,

основанные на концепции упругого удара (теории Герца), которые позволяют оценить время соударения типа «шар-шар» и «шар-стенка», степень и скорость деформации, температуру адиабатического разогрева и другие характеристики МЛ/МА [15–17].

Механически активируемое фазообразование может протекать только при перемешивании на атомном уровне вблизи границы раздела фаз – т. е. диффузии, которая, как отмечено выше, существенно ускоряется при ППД. Процессы диффузии атомов в сплавах при внешнем механическом воздействии (так называемые «mechanically driven alloys») исследовали методом молекулярно-динамического моделирования [18], однако подобные «атомистические» модели плохо связаны как с внешними условиями, т. е. с режимом обработки порошковых частиц в устройстве для МЛ, так и с макроскопическими параметрами (например, коэффициентами диффузии), которые известны в литературе. Однако адекватного объяснения ускорения диффузии в условиях ППД до сих пор не было предложено. В имеющихся работах процесс описывается, в основном, на качественном уровне [19–24]. Подобная ситуация обусловлена недостаточной изученностью процесса в теоретическом аспекте [25] при большом объеме накопленных экспериментальных материалов [6–10]. Исключение составляют ра-

боты [26–28], в которых предложена самосогласованная математическая модель ускоренной твердофазной диффузии в бинарных металлических системах под действием интенсивной периодической пластической деформации с учетом основных физических факторов применительно к МЛ.

Целью данного исследования является уточнение и модификация модели и проведение численного моделирования диффузионного массопереноса при МЛ в системе Cr–Ni. При расчетах будут использованы известные в справочной литературе значения параметров (коэффициенты самодиффузии и др.) и независимые оценки характеристик процесса МЛ для конкретного устройства (время соударения, длительность пауз между ударами, скорость деформации и др.).

Формулировка модели

В качестве физической ситуации рассматривается слоистая частица, сформировавшаяся на начальной стадии МЛ за счет измельчения и холодной сварки частиц исходных металлов. Диффузионный массоперенос происходит в единичном структурном элементе – диффузионной паре «металл В (фаза 2) – металл А (фаза 1)». Поскольку направление удара при столкновении частиц с мелющими шарами имеет случайный характер, пренебрегаем изменением геометрии частицы, и сводим роль пластической деформации только к образованию деформационных дефектов в кристаллической решетке.

Экспериментально показано [2–4], что во многих системах замещения в условиях интенсивной пластической деформации в широком интервале температур (начиная с комнатной) преобладает объемная, а не зернограничная диффузия.

Наибольшее влияние на объемную диффузию в сплавах замещения (при близких диаметрах атомов А и В) оказывает генерация неравновесных вакансий, а также межузельных атомов, которые могут диффундировать с высокой скоро-

стью. Основным механизмом генерации неравновесных точечных дефектов при пластической деформации является протаскивание ступенек («jog dragging») винтовыми дислокациями (точнее, винтовыми участками дислокационных петель) при их скольжении под действием сдвигающего напряжения [29–31]. Иногда одним из возможных механизмов образования межузельных атомов считают выталкивания атомов из узлов решетки во время удара [1, 20] (подобно баллистическим эффектам при облучении [32–34] или ионной бомбардировке). Однако, как показало молекулярно-динамическое моделирование [35], для этого необходимо давление $p \sim 100$ ГПа, характерное для ударных волн при обработке взрывом. Но для МЛ типичное давление при соударении $p \sim 1$ ГПа [15, 16] – на два порядка ниже. Поэтому такой механизм мы не рассматриваем.

Концентрации диффундирующих частиц определим по отношению к числу узлов кристаллической решетки [36]:

$$c_k = N_k / N_0,$$

где N_k – число частиц сорта k в единице объема; N_0 – плотность узлов решетки. Под частицами понимаем решеточные атомы А и В, вакансии (v) и межузельные атомы А (обозначим A_i) и В (обозначим B_i).

Поскольку $N_0 = N_B + N_A + N_v$, то $c_B + c_A + c_v = 1$.

Уравнение диффузионного массопереноса [37, 38] для рассматриваемого случая запишется в виде

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div } J_k + F_k, \quad (1)$$

где F_k – мощность источников/стоков k -х частиц, $k \equiv A, B, v, A_i, B_i$; J_k – диффузионный поток.

Пренебрегая градиентом плотности узлов решетки $\partial N_0 / \partial x$, запишем выражения для диффузионных потоков

решеточных атомов А и В и вакансий v с учетом их взаимосвязи через перекрестные коэффициенты диффузии [3–38]:

$$J_k = - \sum_n D_{kn} \text{grad} c_n, \quad \sum_k J_k = 0, k, n \equiv A, B, v \quad (2)$$

Коэффициенты взаимной диффузии D_{kn} , входящие в выражение (2) для потоков атомов В и вакансий v , определим на основе теории диффузии в сплаве с неравновесными вакансиями [38]:

$$\begin{aligned} D_{BB} &= D_B^*(g_{BB} - g_{AB})c_v/c_v^0; \\ D_{AA} &= D_A^*(g_{AA} - g_{BA})c_v/c_v^0; \\ D_{Bv} &= -D_B^*c_B/c_v^0; \\ D_{vB} &= D_{AA} - D_{BB}; \\ D_{vv} &= D_v + D_{AA}; \\ D_v &= [c_B D_B^* + c_A D_A^*]/c_v^0; \\ g_{kk} &= 1 + \partial(\ln \gamma_k)/\partial(\ln c_k); \\ g_{kj} &= (c_k/c_j) \partial(\ln \gamma_k)/\partial(\ln c_j); \\ k, j &\equiv A, B, k \neq j. \end{aligned} \quad (3)$$

где D_B^* и D_A^* – коэффициенты самодиффузии атомов А и В, измеряемые в условиях локального квазиравновесия вакансий $c_v \sim c_v^0$ (т. е. значения, известные в справочной литературе); g – термодинамический фактор; γ – коэффициент активности. В первом приближении твердые растворы можно считать идеальными, т. е. $g_{kk} = 1, g_{ki} = 0$.

Как видно из формулы (3), повышение концентрации вакансий по отношению к равновесной c_v^0 приводит к росту коэффициентов диффузии. Это соответствует увеличению предэкспоненциального множителя D_0 в Аррениусовской формуле $D^* = D_0 \exp[-E/(RT)]$ при неизменной энергии активации E . Последнее обусловлено вакансионным механизмом диффузии, при котором величина E определяется энергетическим барьером для перескока решеточного атома на вакантное место в кристалличе-

ской решетке, а предэкспонент D_0 связан с числом доступных мест для скачка.

Далее необходимо определить источники/стоковые члены F_k в уравнении (1). Как отмечено выше, в бинарном сплаве неравновесные вакансии и межузельные атомы двух сортов (A_i и B_i) генерируются при скольжении винтовых дислокаций во время деформации. Для описания их релаксации в процессе диффузии воспользуемся некоторыми положениями теории взаимодействия точечных и линейных дефектов в облученных сплавах [32–34]. Межузельные атомы A_i и B_i могут рекомбинировать с избыточными вакансиями в объеме сплава. Существенный вклад в релаксацию точечных дефектов вносит взаимодействие избыточных вакансий и межузельных атомов с краевыми участками дислокационных петель, которые играют роль объемно-распределенных стоков. Это приводит к переползанию краевых дислокаций, а межузельные атомы A_i и B_i становятся решеточными атомами А и В соответственно.

В рамках вышеизложенного подхода уравнения для концентраций атомов В, вакансий и межузельных атомов B_i и A_i в каждой фазе запишутся как

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{BB} \frac{\partial c_B}{\partial x} + D_{Bv} \frac{\partial c_v}{\partial x} \right) - P_i c_B + Z_{Bi} D_{Bi} c_{Bi} \rho_e + K_{iv}(c_v - c_v^0) c_{Bi}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{vB} \frac{\partial c_B}{\partial x} + D_{vv} \frac{\partial c_v}{\partial x} \right) + P_v - Z_v D_v (c_v - c_v^0) \rho_e - K_{iv}(c_v - c_v^0)(c_{Bi} + c_{Ai}); \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_{Bi}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Bi} \frac{\partial c_{Bi}}{\partial x} \right) + P_i c_B - Z_{Bi} D_{Bi} c_{Bi} \rho_e - K_{iv}(c_v - c_v^0) c_{Bi}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_{Ai}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Ai} \frac{\partial c_{Ai}}{\partial x} \right) + P_i c_A - Z_{Ai} D_{Ai} c_{Ai} \rho_e - K_{iv}(c_v - c_v^0) c_{Ai}; \quad (7)$$

$$c_B + c_A + c_v = 1, \quad (8)$$

где D_{Vi} , D_{Ai} – коэффициенты диффузии межузельных атомов; P_i и P_v – скорости генерации межузельных атомов и вакансий в единице объема по вышеописанному механизму; ρ_e – плотность краевых дислокаций; Z_{Ai} , Z_{Vi} – безразмерные коэффициенты, учитывающие эффективность краевых дислокаций как стоков для межузельных атомов (т. к. в общем случае энергия взаимодействия межузельных атомов разного сорта с краевыми дислокациями различна, то $Z_{Vi} \neq Z_{Ai}$) [32, 33]; Z_v – то же, для вакансий; K_{iv} – скорость рекомбинации межузельных атомов и вакансий в единице объема [34].

Для замыкания задачи к уравнениям диффузионного массопереноса (4)–(7) необходимо поставить граничные и начальные условия.

Граничные условия к уравнениям (4)–(7) на краях счетной области $0 \leq x \leq L$ имеют вид:

$$J_k(x=0, L) = 0; \quad k \equiv V, v, Vi, Ai. \quad (9)$$

Для диффузии вакансий к уравнению (5) ставится дополнительное условие на границе фаз 2 и 1 ($x = L/2 = \Gamma$)

$$c_v(x = \Gamma) = c_v^0. \quad (10)$$

Условие (10) обусловлено тем, что в обычных условиях граница исходных металлов А и В (координата $x = \Gamma = L/2$) некогерентна и имеет дислокационную структуру, подобную малоугловым границам зерен [39], т. е. может служить локализованным стоком неограниченной мощности для неравновесных вакансий.

Начальные условия (при $t = 0$) имеют вид:

$$\begin{aligned} c_{Vi}(x) &= c_{Ai}(x) = 0; \\ c_v(x) &= c_v^0 \quad \text{при } 0 < x < L; \\ c_B(x) &= 1 \quad \text{при } 0 < x < \Gamma; \\ c_B(x) &= 0 \quad \text{при } \Gamma < x < L. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, сформулированная задача (3)–(11), описывающая диффу-

зионный массоперенос в условиях генерации неравновесных точечных дефектов за счет ППД при МЛ, является замкнутой.

Для решения задачи необходимо определить параметры P_v и P_i – скорости генерации неравновесных точечных дефектов при протаскивании ступенек скользящими винтовыми дислокациями (точнее, винтовыми компонентами дислокационных петель). В первом приближении можно воспользоваться простой теорией Хирша-Мотта [29], в которой учитывается, что ступеньки на винтовых дислокациях действующей системы скольжения образуются при их пересечении с неподвижными дислокациями леса:

$$\begin{aligned} P_v &= (\dot{\epsilon} b/2)(f_v \xi \rho)^{1/2}; \\ P_i &= (\dot{\epsilon} b/2)(f_i \xi \rho)^{1/2}, \end{aligned} \quad (12)$$

где ρ – общая плотность дислокаций (обычно считают, что $\rho_s \approx \rho_e = \rho/2$, где ρ_s – плотность винтовых дислокаций); ξ – доля дислокаций леса (обычно полагают, что $\xi = 0,5$); b – вектор Бюргера; $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ – скорость деформации, где ϵ – степень деформации; f_v и f_i – доли числа ступенек на винтовой дислокации, генерирующих вакансии и межузельные атомы ($f_v + f_i = 1$). Количество ступенек на скользящей винтовой дислокации, генерирующих вакансии, больше доли ступенек, способных генерировать межузельные атомы ($f_v > f_i$) [29–31]. Последнее связано с тем, что генерация межузельного атома – это выталкивание атома движущейся ступенькой из узла решетки в межузельное положение без образования вакансии на прежнем месте. Для этого требуется большая энергия активации, чем для образования вакансии при протаскивании ступеньки противоположного знака.

Метод численного решения задачи

Поскольку система (3)–(12) является существенно нелинейной, решение сформулированной задачи о диффузии в

сплаве замещения в условиях ППД при МЛ может быть получено только с использованием современных численных методов для нелинейных уравнений в частных производных параболического типа. Для решения уравнений диффузионного массопереноса (4)–(7) с источниками/стоками разработана чисто неявная консервативная конечно-разностная схема, основанная на использовании интегро-интерполяционного метода Самарского [40], и соответствующий алгоритм расчета. Полученные разностные уравнения решали экономичным методом прогонки [40]: для сопряженных уравнений (4) и (5) применяли матричную прогонку, а для уравнений (6) и (7) – скалярную. На каждом шаге по времени коэффициенты диффузии, зависящие от концентраций, рассчитывали по уравнениям (3), а мощность источника точечных дефектов – по формуле (12). Полученные решения разностных аналогов уравнений диффузии (4)–(7) уточняли с помощью метода простой итерации. В качестве начального приближения на данном «временном слое» брали значения концентраций на предыдущем слое, а для самого первого шага по времени – начальные условия (11). После достижения сходимости итераций на данном шаге по времени осуществляли переход на следующий временной слой, если же итерации не сходились, то шаг по времени делили пополам и расчет повторяли. Численный счет продолжали до достижения заданного времени МЛ, т. е. числа циклов «деформация-релаксация». Изложенный алгоритм реализован в виде программы на языке Фортран для персонального компьютера.

Исходные данные для моделирования МЛ в системе Ni–Cr

Разработанная модель, как и всякая другая математическая модель, описывает сложные и многообразные процессы, протекающие при МЛ, только в некотором упрощенном приближении. Поэтому ее следует рассматривать лишь как полуконкретное описание; целью численного моделирования является не замена экс-

периментальных исследований, а дополнение к ним, способствующее выяснению механизма процесса и роли основных физико-химических и технологических факторов.

Расчеты выполняли для модельной системы «металл В (Cr – исходная фаза 2) – металл А (Ni – исходная фаза 1)». Значения параметров модели выбирали на основе известных в литературе данных для никеля и хрома, а при отсутствии данных – оценивали на основе известных теорий.

Толщина прослоек (т. е. единичной диффузионной пары А–В) в композиционных (слоистых) частицах, сформировавшихся на ранних стадиях МЛ за счет разрушения и холодной сварки, составляет 0,5–0,1 мкм [7, 8, 15, 16]. Для моделирования выбрано значение $L = 0,1$ мкм. Численные значения параметров брали для системы Cr (металл А) – Ni (металл В). Значения вектора Бюргера, входящие в формулу (12), известны: для хрома $b^{(2)} = 2,50 \cdot 10^{-8}$ см, для Ni $b^{(1)} = 2,49 \cdot 10^{-8}$ см [41, 42], где верхний индекс (i) означает номер фазы.

Рассматривали повторяющийся цикл «деформация-релаксация». Во время удара происходит генерация точечных дефектов, при этом значения параметров P_i и P_v , входящие в уравнения (4)–(7), определяли по формуле (12). На стадии релаксации, т. е. во время паузы между ударами, $P_i = P_v = 0$. В качестве примера взяты параметры цикла для вибротельности конструкции Белорусско-Российского университета (г. Могилев) с частотой колебаний $\omega = 25$ Гц, т. е. 50 пульсаций в секунду [17], тогда длительность цикла составляет $t_c = (2\omega)^{-1} = 0,02$ с. Используя модель механики соударения в вибротельности [15–17], основанную на теории Герца, получим время деформации частицы $t_d \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ с, тогда время релаксации между ударами $t_r = t_c - t_d = 1,9975 \cdot 10^{-2}$ с. Скорость деформации при ударе типа

«шар – частица – шар» или «шар – частица – стенка» в таком устройстве составляет $\dot{\epsilon} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ [17].

По оценкам [17] для интенсивных режимов размола в вибромельницах локальное повышение температуры при лобовом ударе для хрома и никеля невелико: $\Delta T \approx 25\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$. Средняя температура в объеме вибромельницы около $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому при моделировании принимали температуру системы $T = \text{const} = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$, что соответствует промышленным устройствам для МЛ с водоохлаждаемым корпусом.

Коэффициенты примесной диффузии атомов Ni в твердом растворе на базе хрома (фаза 2) ($D_{\text{Ni}}^{*(2)}$) и атомов Cr в никеле (фаза 1) ($D_{\text{Cr}}^{*(1)}$) брали из справочной литературы: для диффузии никеля в хrome $E = 190,92 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ в интервале температуры $T = 1143\text{--}1443 \text{ K}$ [43], а для диффузии хрома в никеле $E = 171 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 0,03 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 940\text{--}1170 \text{ K}$ [44]. Тогда экстраполяция на $T = 373 \text{ K}$ дает: $D_{\text{Ni}}^{*(2)} = 6,4 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Cr}}^{*(1)} = 3,4 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2/\text{с}$. Если принять характерное значение коэффициента диффузии при указанной температуре $D_x = D_{\text{Cr}}^{*(1)} = 3,4 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2/\text{с}$, то простая оценка характерного времени диффузионного массопереноса дает чрезвычайно большую величину: $t_0 \sim L^2/D_x = 8 \cdot 10^{11} \text{ ч} \approx 9 \cdot 10^7 \text{ лет}$. Следовательно, в рамках классической теории диффузии за типичное время обработки в измельчающем устройстве (до нескольких десятков часов) заметное легирование невозможно.

Данные по коэффициентам самодиффузии хрома ($D_{\text{Cr}}^{*(2)}$) и никеля ($D_{\text{Ni}}^{*(1)}$) (т. е. коэффициентам диффузии собственных атомов в соответствующем чистом металле) имеются только при высоких температурах: для хрома $E \equiv E^* = 308,4 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$ в интервале $T = 870 \approx 1404 \text{ }^\circ\text{C}$ [41] или $E^* = 221 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 1200 \approx 1700 \text{ K}$ [44]; для никеля $E \equiv E^* = 281,1 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 1,27 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 1028 \approx 1545 \text{ }^\circ\text{C}$ [41]. Экстраполяция на $T = 373 \text{ K}$ дает явно заниженные

значения по сравнению с параметрами диффузии примесных атомов: $D_{\text{Cr}}^{*(2)} = 1,3 \cdot 10^{-44}\text{--}1,1 \cdot 10^{-35} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Ni}}^{*(1)} = 5,4 \cdot 10^{-40} \text{ см}^2/\text{с}$. Известно, что в неупорядоченных твердых растворах замещения, где диффузия протекает по «обычному» вакансионному механизму, парциальные коэффициенты диффузии компонентов с близкими размерами атомов отличаются не более чем на порядок; при этом примесь диффундирует быстрее, чем атомы основы сплава. Поэтому для расчетов значения $D_{\text{Cr}}^{*(2)}$ и $D_{\text{Ni}}^{*(1)}$ принимали несколько меньшими, чем $D_{\text{Ni}}^{*(2)}$ и $D_{\text{Cr}}^{*(1)}$ соответственно: $D_{\text{Cr}}^{*(2)} = 1,0 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Ni}}^{*(1)} = 1,5 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2/\text{с}$.

Равновесная концентрация вакансий определяется по формуле

$$c_v^0 = \exp[-H_v/(RT)],$$

где H_v – энтальпия образования вакансий; k_B – константа Больцмана. Для никеля $H_v = 1,40 \text{ эВ} = 134,9 \text{ кДж/моль}$ [45]. Поскольку для хрома данные отсутствуют, используем оценку для ОЦК-металлов: $H_v \approx (0,55\text{--}0,65)E^*$ [45].

Используя вышеприведенное значение $E^* = 221 \text{ кДж/моль}$, получим для хрома $H_v \approx 132,6 \text{ кДж/моль} = 1,38 \text{ эВ}$. Тогда равновесные концентрации вакансий при $T = 373 \text{ K}$ составляют: в никеле (фаза 1) $c_v^0 = 1,3 \cdot 10^{-19}$, в хrome (фаза 2) $c_v^0 = 2,7 \cdot 10^{-19}$ (ат. доли). Коэффициент диффузии собственных межузельных атомов выше, чем вакансий [32–34]. Для моделирования принимали $D_{\text{Ai}}, D_{\text{Bi}} \sim D_v$, где величина D_v вычисляется по формулам (3).

Плотность дислокаций в металлах, подвергнутых интенсивной холодной деформации, составляет $\rho \sim 10^{10}\text{--}10^{12} \text{ см}^{-2}$ [9, 30]; для моделирования брали нижнее значение $\rho = 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Для вычисления скорости генерации точечных дефектов по формуле (12) принимали следующие значения доли ступенек, способных генерировать вакансии: для фазы 2 (Cr) $f_v = 0,5$, а для фазы 1 (Ni) $f_v = 0,7$.

Входящие в уравнения (4)–(7) безразмерные коэффициенты Z_k , описывающие интенсивность взаимодействия точечных дефектов с краевыми дислокациями, определяли на основе работ по радиационно-стимулированной диффузии [32–34]: параметры $Z_k \sim 1$, $k \equiv A_i, B_i, v$, и при этом Z_{A_i} и Z_{B_i} несколько выше, чем Z_v . При моделировании принимали одинаковые значения для двух фаз: $Z_v = Z_{A_i} = Z_{B_i} = 1$.

Для оценки коэффициентов рекомбинации вакансий с межузельными атомами в твердом растворе также использована теория диффузии в облученных сплавах [34]:

$$K_{iv} = (4\pi r_0/\omega)(D_i + D_v), \quad (13)$$

где r_0 – радиус захвата; ω – объем кристаллической ячейки, $\omega = a_0^3$; a_0 – период решетки ($a_0 = 3,5238 \cdot 10^{-8}$ см для никеля и $a_0 = 2,8847 \cdot 10^{-8}$ см для хрома [41]); обычно принимают [32–34] $r_0 = b/2$, поскольку вектор Бюргерса b – это минимальное расстояние между атомами в кристаллической решетке. На основании вышеприведенных данных для расчетов принято: для фазы 2 (твердый раствор на основе хрома) $K_{iv}^{(2)} \approx 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и для фазы 1 (твердый раствор на основе никеля) $K_{iv}^{(1)} \approx 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ при 373 К.

Результаты моделирования и их обсуждение

Результаты моделирования для различных ситуаций показаны на рис. 1 и 2.

Случай, когда граница исходных фаз 2/1 является локализованным стоком неограниченной мощности для неравновесных вакансий, т. е. учитывается дополнительное граничное условие (10) к уравнению диффузии вакансий (5), представлен на рис. 1. В такой ситуации происходит преимущественная диффузия атомов А (Ni) из фазы 1 в фазу 2, и за время $t = 1100\text{--}1800$ с (55000–90000 циклов «деформация-релаксация») формируется пересыщенный твердый раствор на основе хрома (рис. 1, а, линии 4 и 5). Это обу-

словлено совместным действием следующих физических факторов: высокая скорость генерации вакансий в фазе 2, их накопление и, в результате этого, существенное возрастание коэффициентов диффузии атомов А и В (уравнение (3)). Еще одной причиной является наличие весьма высокого градиента концентрации вакансий в фазе 2 вблизи границы 2/1 и соответственно потока неравновесных вакансий на эту границу (рис. 1, б). Этот факт, как следует из уравнений (4) и (5), приводит к возникновению большого встречного диффузионного потока атомов примеси (в данном случае Ni) от границы 2/1 в фазу 2. Их дальнейшая диффузия в глубь фазы 2 происходит, в основном, под действием собственного градиента концентрации, т. к. градиент концентрации вакансий $\partial c_v/\partial x$ в объеме фазы 2 мал, и наблюдаемое существенное легирование определяется большим парциальным коэффициентом диффузии атомов А в фазе 2 из-за высокой концентрации вакансий (см. рис. 1, а и б). При этом стационарный профиль концентрации вакансий устанавливается за относительно небольшое время $t = 400$ с, что соответствует 20 000 циклам (рис. 1, б, линии 3–5).

Таким образом, существенную роль в ускорении диффузии при МЛ играет так называемый перекрестный эффект из-за наличия недиагональных коэффициентов диффузии (см. уравнения (3)–(5)), имеющих высокие значения. Как отмечено выше, в рассматриваемом случае этот эффект имеет место вблизи границы фаз 2/1. Межузельные атомы А (Ni) накапливаются преимущественно в фазе 1 (рис. 1, в), что связано с меньшей скоростью аннигиляции межузельных атомов и неравновесных вакансий в объеме этой фазы (параметр K_{iv}) по сравнению с фазой 2.

В отличие от системы Cu-Al, моделирование диффузии, в которой при МЛ проведено ранее [27, 28], в данной системе коэффициенты самодиффузии компонентов при температуре процесса

существенно ниже. Кроме того, в фазе 2 в системе Cr–Ni $D_{B}^{*(2)} < D_{A}^{*(2)}$, в то время как в системе Cu–Al соотношение обратное. Это обеспечивает изменение знака коэффициента D_{vB} в фазе 2 (уравнение (3)), что может привести к изменению направления потока вакансий, которые значительно более подвижны, чем решеточные атомы.

Известно, что при МЛ одновременно с ускоренной диффузией и формиро-

ванием метастабильных фаз (пересыщенных твердых растворов) происходит уменьшение размера зерен до нанометрических размеров [46]. В литературе высказана гипотеза, что при МЛ границы нанозерен (а следовательно, и границы фаз) насыщаются вакансиями и перестают играть роль стока вакансий, т. е. становятся проницаемыми для их диффузии [47].

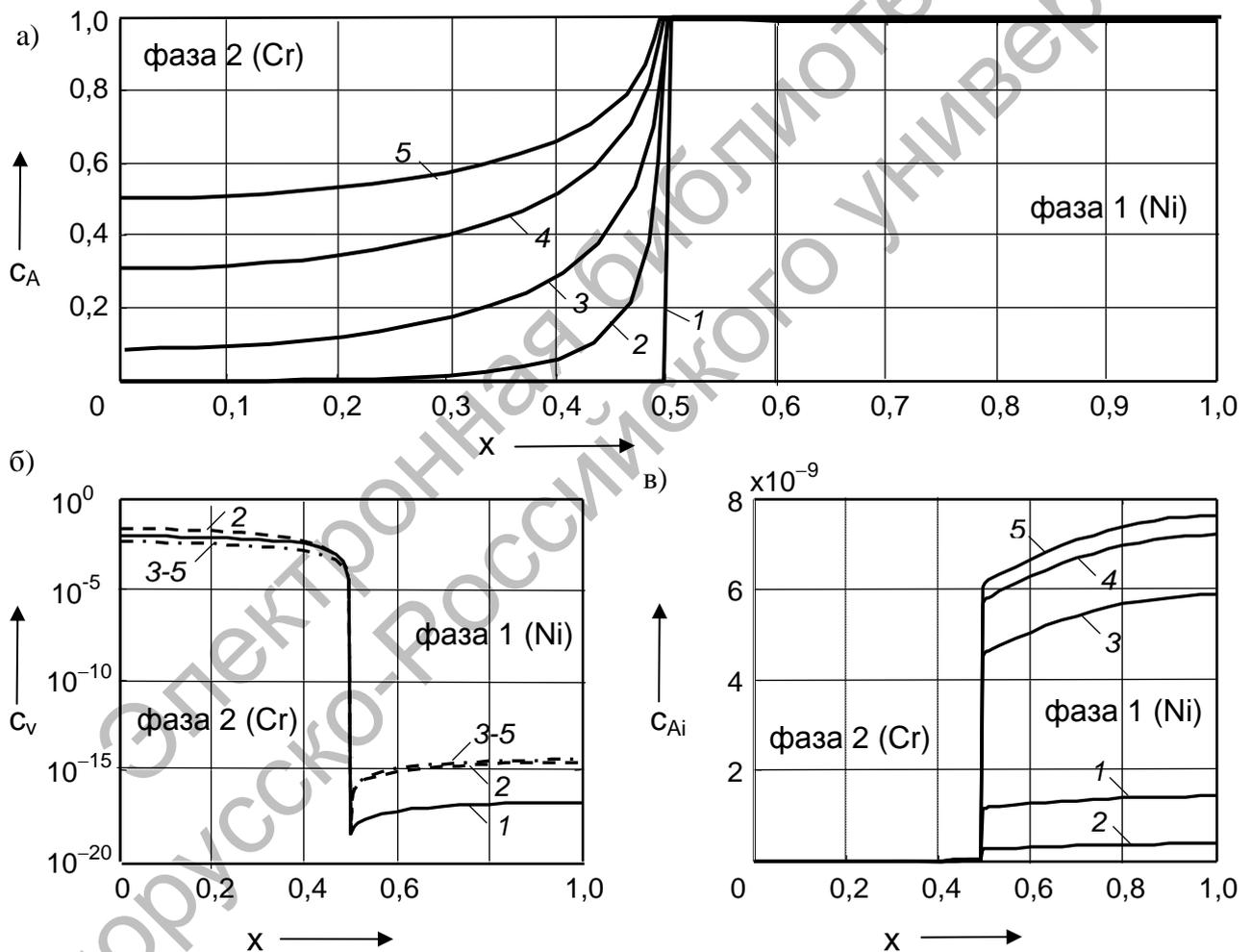


Рис. 1. Моделирование неравновесной ускоренной диффузии при МЛ в системе Ni (фаза 1) – Cr (фаза 2) с учетом стока неравновесных вакансий на границу фаз 2/1: а – распределение концентрации атомов А (c_A); б – профиль концентрации вакансий (c_v); в – профиль концентрации межузельных атомов А (c_{Ai}); 1 – 750 циклов «удар-пауза» ($t = 15$ с), 2 – 5 000 циклов ($t = 100$ с), 3 – 20 000 циклов ($t = 400$ с), 4 – 55 000 циклов ($t = 1\,100$ с), 5 – 90 000 циклов ($t = 1\,800$ с)

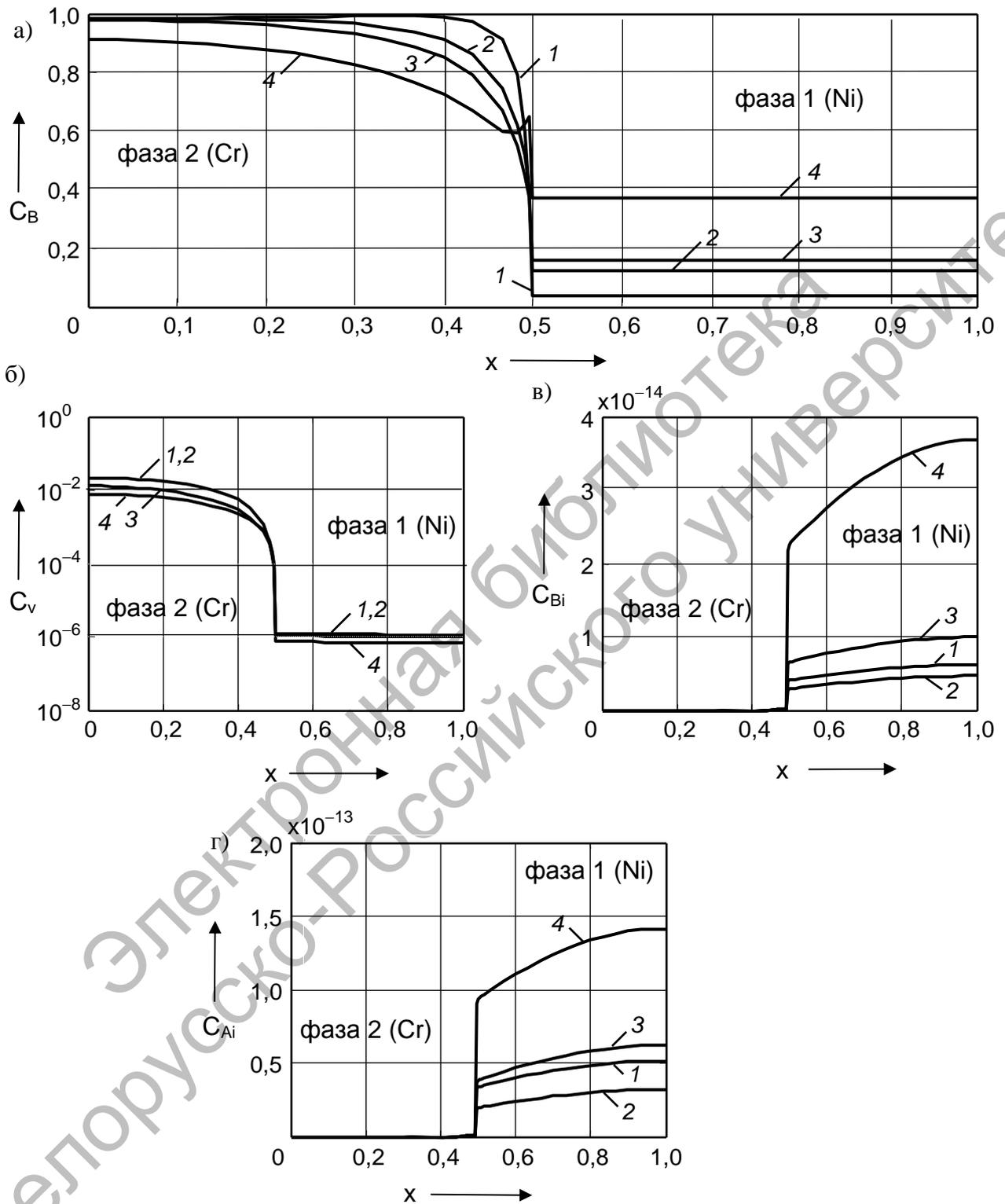


Рис. 2. Моделирование неравновесной ускоренной диффузии при МЛ в системе Ni (фаза 1) – Cr (фаза 2) без учета стока неравновесных вакансий на границу фаз 2/1: а – распределение концентрации атомов В (Cr); б – профиль концентрации вакансий (c_v); в – профиль концентрации межузельных атомов В (C_{Bi}); г – профиль концентрации межузельных атомов А (C_{Ai}); 1 – 3 000 циклов «удар-пауза» ($t = 60$ с); 2 – 6 000 циклов ($t = 120$ с); 3 – 9 000 циклов ($t = 180$ с); 4 – 20 000 циклов ($t = 400$ с)

Это мотивировано тем, что границы нанозерен по сравнению с «обычными» границами зерен в металлах в большей степени разупорядочены и имеют высокую относительную толщину (отношение ширины границы к размеру зерна) [48].

Поэтому проведено моделирование для случая, когда граница фаз 2/1 не является локализованным стоком вакансий, т. е. без граничного условия (10). При этом имеются только объемно-распределенные стоки неравновесных точечных дефектов (краевые дислокации) в двух фазах. Результаты численных расчетов показаны на рис. 2. Видно, что в этих условиях происходит быстрая диффузия атомов В (хрома) в фазу 1 (никель) и формируется широкая зона твердого раствора на основе фазы 1 за короткое время $t = 180$ с (9000 циклов). Имеет место также встречная диффузия никеля в хром, но со значительно меньшей скоростью (рис. 2, а). При этом градиент концентрации элемента В (Cr) в твердом растворе на основе никеля практически отсутствует. Это обусловлено тем, что парциальный коэффициент диффузии атомов Cr в фазе 1 сильно возрастает из-за высокой концентрации неравновесных вакансий (рис. 2, б). При этом перекрестный эффект (влияние градиента концентрации вакансий на диффузионный поток атомов В) в фазе 1 играет незначительную роль, что связано с небольшим градиентом концентрации вакансий, и основную роль в ускорении диффузии атомов хрома играет только увеличение его коэффициента диффузии $D_{VВ}^{(2)}$. Концентрации межузельных атомов двух сортов в фазе 1 существенно выше, чем в фазе 2 (рис. 2, в и г), что связано с меньшей скоростью их аннигиляции с неравновесными вакансиями в объеме этой фазы. При этом при малых временах процесса концентрации межузельных атомов Аi и Vi в фазе 1 несколько снижаются (рис. 2, в и г, линии 1 и 2), а затем возрастают (рис. 2, в и г, линии 3 и 4) из-за накопления этих точечных дефектов.

При большем времени $t = 400$ с (20000 циклов «деформация-релаксация») наблюдается небольшой пик на кривой

$c_B(x)$ (рис. 2, а, линия 4). Это связано с тем, что градиент концентрации атомов В (Cr) уменьшается (выхолаживается), и из-за наличия градиента концентрации вакансий $\text{grad } c_V$ в окрестностях границы фаз 2/1 (рис. 2, б) в этой узкой области начинает проявляться перекрестный эффект (из-за недиагонального коэффициента диффузии D_{BV}), т. е. возникает небольшой локальный поток атомов В в противоположном направлении. Таким образом, в процессах ускоренной диффузии при МЛ может иметь место не только совместное влияние различных факторов (генерация и накопление неравновесных вакансий, возрастание коэффициентов диффузии решеточных атомов, взаимное (перекрестное) влияние потоков атомов и вакансий), но и их конкуренция (те же перекрестные эффекты при ином направлении потоков относительно друг друга). Последнее может привести к изменению направления диффузии.

Следовательно, условия взаимодействия неравновесных вакансий с границей фаз 2/1, которые определяются структурой границы, играют важную роль и могут изменить направления диффузионных потоков решеточных атомов, т. е. привести к формированию твердого раствора на основе иной фазы. Это видно из сравнения рис. 1, а (ситуация, когда граница фаз является локализованным стоком для неравновесных вакансий) и рис. 2, а (случай, когда граница проницаема для диффузии вакансий, т. е. не взаимодействует с ними).

Заключение

Изложена математическая модель диффузии в системе Ni–Cr в условиях ППД, имеющей место при МЛ, учитывающая генерацию неравновесных точечных дефектов при ударе и их релаксацию в паузах между ударами. Численные расчеты с использованием реальных значений коэффициентов диффузии и характеристик ППД при МЛ

показали, что существенное легирование (образование пересыщенного твердого раствора) может произойти за относительно короткое время обработки шихты в механореакторе. Ускорение диффузионного массопереноса обусловлено совместным действием и конкуренцией ряда физических факторов, основными из которых являются:

1) генерация неравновесных вакансий во время деформации и их медленная релаксация в объеме фаз в периодах между ударами;

2) возрастание собственных (диагональных) коэффициентов диффузии из-за наличия неравновесных вакансий;

3) перекрестное влияние потоков решеточных атомов и вакансий за счет недиагональных коэффициентов диффузии;

4) взаимодействие диффузионных потоков атомов и вакансий с границей фаз.

Взаимодействие неравновесных вакансий, генерирующихся скользящими винтовыми дислокациями при деформации, с границей фаз 2/1 оказывает селективное влияние на диффузию атомов А и В (т. е. изменяет преимущественное направление диффузионных потоков) и соответственно приводит к формированию твердого раствора на основе иной фазы.

Образование, согласно разработанной модели, заметного количества твердого раствора в течение относительно короткого времени обработки в механореакторе, вызванное ускорением диффузии, качественно согласуется как с экспериментальными данными [6–10, 13], так и с теоретическими оценками [49].

Скорости генерации точечных дефектов, определенные по формуле (12), представляют собой нижнюю оценку: при динамических режимах деформации ($\dot{\epsilon} > 10 \text{ с}^{-1}$) они могут быть на порядок выше [50]. Кроме того, накопление избыточных вакансий и межузельных атомов в фазах 1 и 2, вызывающее искажение кристаллической решетки, приводит к снижению энергии активации диффузии E , что, в

свою очередь, ускоряет диффузионный массоперенос. Диффузия неравновесных точечных дефектов обеспечивает формирование пересыщенных твердых растворов при МЛ, что способствует неравновесному фазовому переходу – образованию квазикристаллических и/или аморфных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов / Л. Н. Лариков [и др.] // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 221, № 5. – С. 1073–1075.
2. Герцикен, Д. С. Некоторые закономерности миграции атомов в условиях скоростной пластической деформации / Д. С. Герцикен, В. Ф. Мазанко, В. М. Фальченко // Металлофизика. – 1983. – Т. 5, № 4. – С. 74–90.
3. Влияние дефектов кристаллической структуры на подвижность атомов в металлах при ударном сжатии / В. В. Арсенюк [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 [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 9. – С. 1203–1212.
5. Кулемин, А. В. Ультразвук и диффузия в металлах / А. В. Кулемин. – М.: Металлургия, 1978. – 199 с.
6. Витязь, П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск: Беларуская навука, 1998. – 352 с.
7. Benjamin, J. S. The mechanism of mechanical alloying / J. S. Benjamin, T. E. Volin // Metallurgical Transactions. – 1974. – V. 5, № 8. – P. 1924–1934.
8. Benjamin, J. S. Fundamentals of mechanical alloying / J. S. Benjamin // Materials Science Forum. – 1992. – V. 88–90. – P. 1–18.
9. Koch, C. C. The synthesis of non-equilibrium structures by ball-milling / C. C. Koch // Materials Science Forum. – 1992. – V. 88–90. – P. 243–262.
10. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. – V. 46, № 1–2. – P. 1–184.
11. Zhang, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling / D. L. Zhang // Progress in Materials Science. – 2004. – V. 49, № 3–4. – P. 537–560.
12. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гомель: Энергоатомиздат,

2004. – 350 с.

13. Нанокomпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / Ф. Г. Ловшенко [и др.]; под ред. проф. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ, 2006. – 403 с.

14. **Болдырев, В. В.** Механохимия и механическая активация твердых тел / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216.

15. **Maurice, D. R.** The physics of mechanical alloying: a first report / D. R. Maurice, T. H. Courtney // Metallurgical Transactions A. – 1990. – V. 21, № 2. – P. 289–303.

16. **Courtney, T. H.** Modeling of mechanical milling and mechanical alloying / T. H. Courtney // Reviews in Particulate Materials. – 1994. – V. 2. – P. 63–116.

17. **Ловшенко, Г. Ф.** Оценка факторов, активизирующих механохимические превращения при механическом легировании в вибромельнице / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 4. – С. 434–445.

18. **Lund, A. C.** Molecular simulation of amorphization by mechanical alloying / A. C. Lund, C. A. Schuh // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, № 8. – P. 2123–2132.

19. **Фарбер, В. М.** Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной холодной пластической деформации металлов / В. М. Фарбер // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – № 8. – С. 3–9.

20. **Скаков, Ю. А.** Высокоэнергетическая пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез / Ю. А. Скаков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 4. – С. 3–12.

21. **Штремель, М. А.** Об участии диффузии в процессах механического легирования / М. А. Штремель // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – № 8. – С. 10–12.

22. **Штремель, М. А.** В какую сторону идет диффузия? / М. А. Штремель // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 4. – С. 12–13.

23. **Rabkin, E.** Pipe diffusion along curved dislocations: an application to mechanical alloying / E. Rabkin, Y. Estrin // Scripta Materialia. – 1998. – V. 39, № 12. – P. 1731–1736.

24. Mathematical modelling of the mechanical alloying kinetics / T. K. Mahapatra [et al.] // Acta Materialia. – 1998. – V. 46, № 10. – P. 3501–3510.

25. **Khina, B. B.** Modeling mechanical alloying: advances and challenges / B. B. Khina, F. H. Froes // Journal of Metals (JOM). – 1996. – V. 48, № 7. – P. 36–38.

26. **Khina, B. B.** Modelling accelerated solid-state diffusion under the action of intensive plastic deformation / B. B. Khina, I. Solpan, G. F. Lovshenko // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, № 16–17. – P. 5135–5138.

27. **Хина, Б. Б.** Математическая модель твердофазной диффузии при периодической пластической деформации / Б. Б. Хина, Г. Ф. Ловшенко, Б. Форманек // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2005. – Т. 27, № 5. – С. 609–623.

28. **Khina, B. B.** Mathematical modeling of solid-state diffusion during mechanical alloying / B. B. Khina, B. Formanek // Defect and Diffusion Forum. – 2006. – V. 249. – P. 105–110.

29. **Набарро, Ф. Р. Н.** Пластичность чистых монокристаллов / Ф. Р. Н. Набарро, З. С. Базинский, Д. Б. Холт. – М. : Металлургия, 1967. – 216 с.

30. **Новиков, И. И.** Дефекты кристаллического строения металлов / И. И. Новиков. – М. : Металлургия, 1983. – 238 с.

31. **Хирт, Дж.** Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М. : Атомиздат, 1972. – 599 с.

32. **Bullough, R.** Cascade damage effects on the swelling of irradiated materials / R. Bullough, B. L. Eyre, K. Krishan // Proceedings of the Royal Society of London. – 1975. – V. A346, № 1644. – P. 81–102.

33. **Murphy, S. M.** Spatial instability in dislocation structure under irradiation / S. M. Murphy // Europhysics Letters. – 1987. – V. 3, № 12. – P. 1267–1272.

34. **Mansur, L. K.** Effect of point defect trapping and solute segregation on radiation-induced swelling and creep / L. K. Mansur // Journal of Nuclear Materials. – 1979. – V. 83, № 14. – P. 109–127.

35. **Гусак, А. М.** Моделирование движения точечных дефектов во фронте ударной волны / А. М. Гусак, И. Н. Бушин // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – Т. 18, № 9. – С. 68–72.

36. **Ворошнин, Л. Г.** Диффузионный массоперенос в многокомпонентных системах / Л. Г. Ворошнин, Б. М. Хусид. – Минск : Наука и техника, 1979. – 278 с.

37. **Adda, Y.** La Diffusion dans les Solids / Y. Adda, J. Philibert. – Paris : Presses Universitaires de France. – 1966. – V. 1. – 692 p.

38. **Гуров, К. П.** Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К. П. Гуров. – М. : Наука, 1981. – 350 с.

39. Структура межкристаллитных и межфазных границ / В. М. Косевич [и др.]. – М. : Металлургия, 1980. – 256 с.

40. **Самарский, А. А.** Введение в теорию разностных схем / А. А. Самарский. – М. : Наука, 1971. – 552 с.

41. **Смитлз, К. Дж.** Металлы : справочник : пер. с англ. / К. Дж. Смитлз. – М. : Металлургия, 1980. – 446 с.

42. **Фрост, Г. Дж.** Карты механизмов деформации / Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби. – Челя-

бинск : Металлургия, 1989. – 328 с.

43. Свойства элементов : справочник / Под ред. М. Е. Дрица. – М. : Металлургия, 1985. – 672 с.

44. Физические величины: справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

45. **Бокштейн, Б. С.** Диффузия в металлах / Б. С. Бокштейн. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с.

46. **Atzmon, M.** Kinetics of microstructure evolution in nanocrystalline Fe powder during mechanical attrition / M. Atzmon, H. H. Tian // Acta Materialia. – 1999. – V. 47, № 4. – P. 1255–1261.

47. **Нечаев, Ю. С.** О микромеханизмах аморфизации металлических материалов / Ю. С. Нечаев // Изв. Академии наук. Серия физическая. – 2001. – Т. 65, № 10. – С. 1507–1514.

48. **Андреевский, Р. А.** Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры, термодинамика, фазовые равновесия, кинетические явления / Р. А. Андреевский, А. М. Глезер // Физика Металлов и Metallovedenie. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50–73.

49. **Zhang, B. Q.** Evolution of vacancy densities in powder particles during mechanical milling / B. Q. Zhang, L. Lu, M. O. Lai // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – V. 325. – P. 120–129.

50. **Попов, Л. Е.** Интенсивность генерации точечных дефектов при пластической деформации / Л. Е. Попов, В. А. Старенченко, И. И. Шалыгин // Физика металлов и Metallovedenie. – 1990. – № 6. – С. 31–36.

Белорусско-Российский университет
Материал поступил 28.05.2007

B. B. Khina, G. F. Lovshenko
Mathematical modeling of solid phase diffusion under mechanical alloying within Ni–Cr system
Belarusian-Russian University

Mathematical modeling of solid phase diffusion under the period of plastic deformation taking place while powder charge processing in the strained mechanical reactor has been developed for the Ni–Cr system. It counts the generation of non-equilibrium point imperfection under impact and their relaxation within the pauses between the impacts. It results in the diffusion processes acceleration, which in its turn stipulates supersaturated solid solution generation. It also encourages non-equilibrium phase change, i. e. quasi-crystal and/or amorphous phases generation.