

## Об участии диффузии в процессах механического легирования

Смесь порошков двух металлов после большой холодной пластической деформации иногда превращается в их однородный твердый раствор или соединение. Для подобных процессов механического легирования в ряде работ (в том числе и в помещенной выше статье В. М. Фарбера) предполагается ведущая роль диффузии, ускоренной за счет сверхравновесных вакансий (генерируемых при деформации), потоков вещества по ядру дислокаций и по границам зерна (измельченного большим сдвигом), адиабатного разогрева в полосах скольжения. Однако эти предположения нигде не подкреплены оценками: ни порядка величины подобных эффектов, ни термодинамически возможного направления диффузии.

Ниже приведены результаты оценки первичного эффекта "перемешивания сдвигом" (не требующего диффузии) и возможного вклада "аномальной диффузии" в гомогенизацию раствора.

Большие деформации измеряют обычно величиной истинной деформации  $\varphi$ , связанной с относительным удлинением  $\varepsilon$  и сдвигом  $\gamma$  выражением

$$\varphi = \ln(1 + \varepsilon) = \ln\left(\frac{1 + \gamma^2/2 + \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}\right) \quad (1)$$

или  $\varphi \approx \ln \gamma$  при  $\gamma \gg 1$ .

Используются следующие схемы больших деформаций ( $\varphi = 7 - 8$  и более):

- кручение под давлением в наковальнях "таблетки" из смеси порошков или стопки фольг;
- "высокоэнергетический" помол смеси порошков в шаровой мельнице;
- многократная прокатка пакета, в котором чередуются фольги двух металлов.

Эти варианты в принципе различаются лишь скоростью деформации  $\dot{\varphi}$ . При кручении в наковальнях деформация  $\varphi \sim 7 - 8$  происходит за  $1 - 100$  с, т.е.  $\dot{\varphi} \sim 0,1 - 10$  с<sup>-1</sup>. Если пакет фольг проходит через очаг деформации за время  $t_0 = 1$  с и получает деформацию  $\varphi = \ln 2 \approx 0,7$ , то  $\dot{\varphi} = \varphi/t_0 \sim 1$  с<sup>-1</sup>.

При помощи порошков время однократной деформации (соударения шаров [1])  $t_0 \sim 10^{-5}$  с, деформация за одно соударение  $\varphi = \ln 2 \approx 0,7$  (поскольку размеры "лепешки" сохраняются [2]). Тогда скорость деформации  $\dot{\varphi} = \varphi/t_0 \sim 10^5$  с<sup>-1</sup>, а суммарное время ожидания между случайными соударениями  $t_1 \sim 10^4 - 10^5$  с, как и при многократной прокатке.

Наиболее наглядна последняя схема: пакет прокатывают до уменьшения толщины в 2 раза (удлине-

ние  $\varepsilon = 1$ , истинная деформация  $\varphi = \ln 2 \approx 0,7$ ), затем его складывают пополам и вновь так же прокатывают. Если фольги обоих металлов утоняются при прокатке пакета одинаково, то при исходной толщине  $h$  они достигнут толщины в одно межатомное расстояние  $b \approx 0,3$  нм после числа циклов деформации, равного

$$N = \log_2(h/b). \quad (2)$$

Поскольку сдвиги происходят во многих пересекающихся плоскостях, вместо стопки одноатомных слоев получается однородный раствор. Так, при  $h = 30$  мкм понадобится  $N \approx 17$  циклов прокатки (суммарная деформация  $\varphi = N \ln 2 \approx 12$ ). Такое "перемешивание сдвигом" прослежено по стадиям в работе [3]: пакет лент Al и Pt после суммарной деформации до  $(h/b) \approx 3$  ( $\varphi = 4,1$ ) превратился в однородный (и аморфный) твердый раствор, хотя по диаграмме фазовых равновесий Al - Pt взаимной растворимости нет.

Из эквивалентной смеси чистых металлов механическим легированием получали однородный твердый раствор и в ряде других систем, где в термодинамическом равновесии взаимной растворимости компонентов почти нет: W - Fe [4], Cu - Fe [5], Fe - Ag [6], Nb - Cr [7], Nb - Au [8], Al - Ag, Al - Au, Ag - Au [9], Ta - Fe, Ta - Co, Ta - Ni [10]. Однако диффузия — процесс диссипативный, она может идти только навстречу градиенту свободной энергии, т.е. в сторону гомогенизации — в системах с неограниченной растворимостью компонентов, но в сторону расслоения — при отсутствии растворимости в термодинамическом равновесии. В связи с этим получение растворов из нерастворимых компонентов доказывает, что главный процесс механического легирования — описанное выше "перемешивание сдвигом", а не диффузия.

Далеко не во всех бинарных системах удавалось механическим легированием получить из двух чистых металлов однородный раствор. Сводка для 36 систем показала, что эта возможность определяется не диаграммой фазовых равновесий, а соотношением деформируемости компонентов. Гомогенизации нет при сильно различающейся твердости компонентов [11]. В пакете таких лент текла только мягкая фаза, тогда как твердая быстро дробилась на короткие отрезки и далее не утонялась [12] (например, Pt - Pb до  $\varphi = 69$ ). Необходимой одноатомной толщины она не достигла бы при любой деформации пакета.

Поскольку диффузия при любом механизме происходит в сторону снижения свободной энергии системы, ее вклад мог бы проявляться только в замедлении образования однородного раствора из нерастворимых компонентов по сравнению с растворимыми (при равных твердостях). Такие сообщения нам неизвестны. Результаты оценки порядка величины ожидаемого ускорения (или замедления) диффузии приводятся ниже.

При пластической деформации от пересечения дислокаций на них остаются ступеньки. Ступеньки винтовых дислокаций движутся неконсервативно, испуская вакансии. Так, после холодной деформации никеля со степенью  $\varphi = 2,3$  (до плотности дислокаций  $\rho \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ) по аннигиляции позитронов найдена [13] концентрация вакансий  $c_v \sim 10^{-4}$ . Во всяком случае, всегда  $c_v \leq 10^{-3}$  (поскольку решетка сохраняется).

Но даже если после "мгновенной" однократной деформации (как при кручении таблетки) все вакансии сохранились, за время

$$t = R^2/D_v \quad (3)$$

они стекут [14] по кратчайшему из двух путей стока: на расстояние  $R \sim d$  при стоке на границы зерна размером  $d$  или  $R \sim 1/\sqrt{\rho}$  — при стоке на дислокации. При равновесной концентрации вакансий  $c_v^0$  коэффициент самодиффузии (а также диффузии примесей замещения)  $D$  и коэффициент диффузии вакансий  $D_v$  связаны соотношением [14]

$$D = c_v^0 D_v \quad (4)$$

Пока концентрация вакансий неравновесная, коэффициент самодиффузии  $D'$  определяется по уравнению [14]:

$$D' = D c_v / c_v^0 \quad (5)$$

Возможный за время  $t$  путь аномальной диффузии

$$x = \sqrt{D't} \quad (6)$$

Подставляя уравнения (4) и (5) в формулу (6), из сравнения с уравнением (3) получим

$$x/R = \sqrt{c_v} \quad (7)$$

Как видно, путь диффузии замещения, ускоренной неравновесными вакансиями, в  $\sqrt{c_v}$  раз (на порядки) меньше пути стока самих вакансий. Но при механическом легировании зерно измельчается до  $d \sim 10 - 100 \text{ нм}$ , а концентрация вакансий  $c_v \leq 10^{-3}$  (поскольку решетка сохранила устойчивость). Тогда из уравнения (7) получим, что возможный путь диффузии  $x \leq 0,3 - 3 \text{ нм}$ , т.е. всего несколько межатомных расстояний. Такая диффузия может лишь завершать уже состоявшееся перемешивание.

Измеренный в процессе механического легирования общий разогрев металла не превышает десятков градусов [15]. Он не может заметно ускорять диффу-

зию. Но скоростной инфракрасной микроскопией находили иногда локализацию большого сдвига  $\gamma_0 \gg 1$  в тонких (толщиной  $h \sim 10 - 100 \text{ мкм}$ ) полосах скольжения, и в них — разогрев на сотни градусов [16, 17], даже почти до плавления. Путь диффузии [уравнение (6)] в такой полосе ограничен временем ее охлаждения за счет теплоотвода в окружающий металл [18]

$$t = h^2/a, \quad (8)$$

где  $a \sim 0,1 - 1 \text{ см}^2/\text{с}$  — температуропроводность металлов. Путь диффузии за это время

$$(x/h) = (D/a)^{1/2}. \quad (9)$$

При температуре плавления  $T_{\text{пл}}$  коэффициент самодиффузии любого металла [14]  $D \sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Тогда по уравнению (9) при  $h \sim 10 - 100 \text{ мкм}$  путь диффузии за время охлаждения полосы  $x \sim 1 - 10 \text{ нм}$ , т.е. равен нескольким межатомным расстояниям.

Вообще говоря, возможно многократное прохождение таких полос сдвига через одну и ту же точку металла. При сдвиге  $\gamma_0$  под напряжением  $\tau$  для адиабатного разогрева полосы до точки плавления нужна работа

$$\tau \gamma_0 b^3 = 3kT_{\text{пл}} \quad (10)$$

(В расчете на один атом теплоемкость металла равна  $3k$ , где  $k$  — константа Больцмана). Температура плавления металлов [14]

$$kT_{\text{пл}} = \alpha_{\text{пл}} G b^3, \quad (11)$$

где  $G$  — модуль сдвига;  $\alpha_{\text{пл}} \approx 0,024$ . Безразмерное напряжение пластического течения всегда  $\tau/G \leq 10^{-2}$ . Тогда для разогрева полосы до плавления необходим сдвиг  $\gamma_0 = 3\alpha_{\text{пл}} (G/\tau) \approx 7$  или истинная деформация  $\varphi_0 \approx 2,0$ . Между тем, для механического легирования бывает достаточно общей деформации  $\varphi = 7 - 8$ . Следовательно, даже если полосы скольжения разогреваются до точки плавления (наивыгоднейший для диффузии случай), то в каждой точке металла происходит всего  $n \leq \varphi_0/\varphi \sim 4$  цикла диффузии на расстояние  $x \sim 1 - 10 \text{ нм}$  в каждом цикле и для перемешивания это также мало существенно.

Границы зерна и дислокации (в том числе в субзеренных границах) — каналы легкой диффузии, их сечение  $\delta \sim 3b$ . Но даже если диффузия в них бесконечно быстрая, для гомогенизации нужно еще растекание вещества из этих каналов в остальной объем (диффузией в решетке) — на расстояние  $x \sim d$  или  $x \sim 1/\sqrt{\rho}$  соответственно. Зависимость коэффициента самодиффузии  $D$  в металлах [14] от сходственной температуры  $\theta = T/T_{\text{пл}}$  описывается уравнением

$$D = D_0 \exp(-18/\theta),$$

где  $D_0 \sim 0,01 \text{ см}^2/\text{с}$ . Температура  $\theta \leq 0,4$  (иначе рекристаллизация даст низкую плотность дислокаций и крупное зерно). Тогда для диффузии через объем

зерна всего на одно межзатомное расстояние  $b \sim 0,3$  нм необходимо время  $t \sim b^2/D \sim 10^6$  с — сотни часов. Таким образом, при температурах механического легирования быстрая диффузия по дислокациям и границам зерна может насыщать лишь сам канал легкой диффузии (сечением  $\delta \sim 3b$ ), тогда как насыщение объема зерна (и гомогенизация) исключается.

Известно равномерное заполнение объема за счет диффузии по аномально быстро мигрирующей границе зерна (DIGM — diffusion-induced grain migration). При  $T = 0,5T_{пл}$  насыщение ускоряется (по сравнению с диффузией в монокристалл) до 2–3 порядков [19]. Однако здесь движущая сила миграции границ — разность свободных энергий смеси компонент и их твердого раствора. Такой процесс приводит к образованию твердого раствора, если раствор при этой температуре стабилен, но к прерывистому (“двухфазному”) или эвтектоидному распаду, если устойчивее двухфазное состояние [19].

Образование интерметаллида (из твердого раствора того же состава) диффузии не требует: достаточно, чтобы атомы компонентов перемещались по поверхности раздела фаз на расстояние порядка периода решетки соединения. Известно образование соединений при умеренной общей деформации. Так, сдавливая при 150 °C шайбы из цинка и меди (для них  $\theta = 0,61$  и  $0,31$  соответственно) получали [20] между ними прослойку  $\epsilon$ -фазы толщиной 0,3 мкм уже при общей деформации шайб  $\phi = 1$ . Но местные деформации при “затекании” одного рельефа поверхности в другой могли быть много больше.

При любом механизме диффузия — процесс диссипативный. Она может идти только в сторону снижения свободной энергии, т.е. от смеси чистых металлов к однородному твердому раствору, если на диаграмме равновесий при этой температуре есть неограниченная растворимость, но в направлении расслоения раствора, если компоненты не растворимы в сплавах в равновесном состоянии. Действительно, полученный механическим легированием эквиатомный раствор Cu–Fe (компоненты практически нерастворимые) при подогреве до 500 °C (для ускорения диффузии) расслаивался на нанокристаллы меди и железа [5].

У многочисленных случаев “несмешивания” компонентов при механическом легировании две причины: либо их очень неравные деформации (из-за неравной твердости), либо обратное (после перемешивания сдвигом) диффузионное расслоение на нанокристаллы исходных металлов, если они нерастворимы в сплавах в равновесном состоянии, а температура достаточна (с учетом перечисленных факторов ускорения).

В связи с этим основной процесс механического легирования — перемешивание сдвигом, которое по уравнению (2) после  $N$  циклов деформации дает однородный раствор. Приведенные выше оценки показывают, что все известные механизмы ускорения диффузии могут привести к перемещению компонент не более чем на десятки межзатомных расстоя-

ний. Но главное — любая диффузия при этом должна ускорять гомогенизацию смеси в системах с неограниченной растворимостью, но замедлять ее — при отсутствии растворимости в равновесии. Такое различие в скорости механического легирования до сих пор не замечено.

Вопрос об участии диффузии представляет прямой технологический интерес. Растворы в системах с неограниченной растворимостью получают чаще всего “естественным” путем — из расплава. Обычная же цель механического легирования — получить однородный твердый раствор из нерастворимых компонентов. Но тогда механическое легирование следует проводить при возможно более низких температурах, чтобы подавить диффузию и предотвратить распад получаемого раствора. Даже если необходима двухфазная наноструктура, выгоднее получить сначала (без диффузии) однородный раствор, чтобы температурой и временем последующего нагрева (для диффузии) регулировать размеры и распределение зерен двух фаз.

Если же причина “несмешиваемости” в разной твердости компонентов, то представляет интерес попытка уравнивать твердости, предварительно легируя более мягкий из них.

#### Список литературы

1. Bhattacharya A. K., Arzt E. // Scripta Met. Mat. 1993. V. 28, № 4. P. 395.
2. Maurice D., Courtney T. H. // Mat. Met. Trans. A. 1994. V. 25, № 1. P. 147.
3. Kuhlmann-Wilsdorf D., Bednar M. S. // Scripta Met. Mat. 1993. V. 28, № 3. P. 271.
4. El-Eskandarany M. S., Suniyama K., Suzuki K. // Acta Met. Mat. 1997. V. 45, № 3. P. 1175.
5. Drbohlav O., Yavari A. R. // Acta Met. Mat. 1995. V. 43, № 5. P. 1799.
6. Kujama J., Inui H., Imaoka S., Nasu G., Ishichara K. N., Shingu P. H. // Jap. J. Appl. Phys. 1991. V. 30, № 5A. P. L854.
7. Michaelsen C., Oehring M., Bormann R. // Appl. Phys. Letters. 1994. V. 65, № 3. P. 318.
8. Di L. M., Bakker H. // Appl. Phys. Letters. 1993. V. 62, № 4. P. 429.
9. Kuhlmann-Wilsdorf D., Bednar M. S. // Scripta Met. Mat. 1993. V. 28, № 3. P. 271.
10. Sell T., Mehrer H. // Zs. Metallkunde. 1994. Bd. 85, № 4. S. 216.
11. Неверов В. В., Житников П. П. // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 81. № 8.
12. Bordeaux F., Yavari R. // Zs. Metallkunde. 1990. Bd. 81. № 2. S. 130.
13. Dlubek G., Brummer O., Hensel E. // Phys. stat. sol. 1976. V. 34, № 2. P. 737.
14. Штремель М. А. Прочность сплавов. Ч. 1: Дефекты решетки. М.: МИСиС, 1999. 384 с.
15. Schwarz R. B., Koch C. C. // Appl. Phys. Letters. 1986. V. 49, № 3, P. 146.
16. Hartley K. A., Duffy J. D., Hawley R. H. // Mech. Phys. Solids. 1987. V. 35, № 3. P. 283.
17. Dodd B., Bai Y. // Mat. Sci. Techn. 1989. V. 5, № 6. P. 557.
18. Карслоу Г., Есеп Д. Теплопроводность твердых тел: Пер. с англ. М.: Наука, 1964. 488 с.
19. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз: Пер. с англ. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
20. Angiolini M., Mazzone G., Montone A., Vittori-Antisari M. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, № 18.