

ОБ АНОМАЛЬНОМ МАССОПЕРЕНОСЕ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ «ДАВЛЕНИЕ + СДВИГ»

© Ю.А.Хон, В.Е.Панин

Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук,
634021 Томск, Россия
(Поступила в Редакцию 20 марта 1996 г.
В окончательной редакции 24 июля 1996 г.)

На основе представлений о сильновозбужденных состояниях в кристаллах получено уравнение, описывающее зависящее от времени распределение примеси в нагруженном кристалле. Показано, что необходимым условием, обеспечивающим высокие скорости массопереноса, является малое значение разности между энергией атома в сильновозбужденном состоянии и энергией поля внутренних напряжений. Наиболее просто указанные условия выполняются при пластической деформации по схеме «давление + сдвиг».

При пластической деформации кристаллов в условиях «давление + сдвиг» наблюдаются явления, связанные с переносом вещества, которые рассматриваются как аномальные и не могут быть объяснены на основе традиционных представлений о сдвигоустойчивой кристаллической решетке. Так, известно, что в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций скорость массопереноса возрастает на 15 порядков по сравнению со скоростью обычной диффузии, резко изменяется проводимость полупроводников и диэлектриков, сильно возрастает скорость химических реакций, некоторые из них меняют направление [1]. При ударном воздействии на материал в его приповерхностном слое происходят интенсивные процессы переноса вещества за времена $\sim 10^{-5} - 10^{-3}$ с [2-5]. Глубина проникновения легирующих элементов составляет десятки и сотни микрон и на несколько порядков превышает значения, характерные для диффузионных процессов, обусловленных вакансиями. В условиях «давление + сдвиг» удается осуществлять взаимную растворимость разнородных компонентов в твердом состоянии из их первоначальной смеси [6].

Объяснение указанных явлений массопереноса основывается на попытках учета локальных градиентов температуры и напряжений в исходном кристалле. Но из-за малых значений коэффициентов термо- и бародиффузии требуемых скоростей массопереноса получить не удастся. Причина такого расхождения с экспериментом заключается, по нашему мнению, в том, что при сильных внешних воздействиях состояние кристалла качественно меняется [7]. В этих условиях нагруженный

кристалл находится в сильновозбужденном состоянии (СВС), которому соответствует локальный минимум энергии. Поэтому активация процессов массопереноса связана с переходом через седловую точку из данного локального минимума. По существу, массоперенос осуществляется путем движения атомов через дополнительные разрешенные состояния в пространстве междоузлий. Это приводит к нелинейной зависимости плотности потока от градиента напряжений. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Анализ процессов переноса проводится, как правило, исходя из линейной связи между плотностью потока j и градиентом концентрации C примеси

$$j = -D\nabla C, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии.

В упругом кристалле с N атомами в единице объема под действием внешних сил положение атома определяется вектором смещения u . Переход кристалла в сильновозбужденное состояние означает, что при нагружении N_h атомов смещаются в новые положения равновесия с вектором смещения $h \neq u$. Тогда среднее смещение u_h атома в кристалле в сильновозбужденном состоянии можно записать в виде [8]

$$u_h = \eta h + (1 - \eta)u, \quad (2)$$

где $\eta = N_h/N$.

В соответствии с (2) плотность потока атомов примеси в сильновозбужденном кристалле будет иметь вид

$$j = \eta j_h + (1 - \eta)j_0, \quad (3)$$

где

$$j_h = -D_h \nabla C, \quad j_0 = -D_0 \nabla C \quad (4)$$

представляют потоки, связанные с движением атомов из положений с координатами h и u соответственно со своими коэффициентами диффузии.

Выражение для η , согласно [8], имеет вид

$$\eta = q/(1 + q), \quad q = \exp(-\varepsilon/W), \quad \varepsilon = E_h - E_0, \quad (5)$$

где E_h — энергия атома в сильновозбужденном состоянии, E_0 — средняя внутренняя энергия нагружаемого кристалла, W — энергия поля внешних напряжений в зоне СВС. Для изотропного упругого тела [9]

$$W = Kp^2/2 + \tau^2/4\mu, \quad (6)$$

где p — давление, τ — скалывающее напряжение, K — модуль всестороннего сжатия, μ — модуль сдвига.

Подставляя (1), (3), (4) в уравнение баланса

$$\partial C/\partial t = -\operatorname{div} j,$$

получаем уравнение диффузии, описывающее зависящее от времени распределение примеси с концентрацией C в сильновозбужденном состоянии кристалла

$$\partial C/\partial t = \langle D \rangle \Delta C + \nabla D(p, \tau) \nabla C. \quad (7)$$

$$\nabla D(p, \tau) = (D_h - D_0)f(\varepsilon/W)(p/p_k^2 \nabla p + \tau/\tau_k^2 \nabla \tau),$$

$$f(\varepsilon/W) = 2\eta^2 \exp(\varepsilon/W)(\varepsilon/W)^2, \quad \tau_k = (4\mu\varepsilon)^{1/2}; \quad p_k = (2K\varepsilon)^{1/2},$$

$$\langle D \rangle = \eta D_h + (1 - \eta)D_0. \quad (8)$$

Второе слагаемое в правой части (7) обусловлено зависимостью концентрации сильновозбужденных атомов от характера распределения напряжений и определяет особенности массопереноса в условиях «давление + сдвиг». При отсутствии градиентов давлений и сдвиговых напряжений выражение (7) сводится к обычному уравнению диффузии.

Уже феноменологический анализ выражений (7), (8) позволяет понять, почему для проявления аномальных эффектов массопереноса требуется условие «давление + сдвиг». Принципиально важную роль в (7), (8) играют произведения $p\nabla p$ и $\tau\nabla \tau$. В обычных условиях нагружения пределы текучести и прочности в реальных материалах очень низки. Создать в них большие градиенты напряжений невозможно. Поэтому в условиях обычной деформации произведения $p\nabla p$ и $\tau\nabla \tau$ малы, и наблюдаются только эффекты ускоренной диффузии по «дислокационным трубкам» [10]. В условиях высоких давлений модули упругости и пределы текучести твердых тел резко возрастают [11]. В то же время появление текучести сопровождается сильно выраженным эффектом зуба текучести. Это означает, что в условиях «давление + сдвиг» произведения $p\nabla p$ и $\tau\nabla \tau$ могут быть очень большими. В соответствии с (7), (8) в этих условиях должны резко возрасти аномальные эффекты массопереноса. Физика аномального массопереноса связана с двумя факторами. Во-первых, это большая протяженность области влияния сильных концентраторов напряжений, что позволяет реализовать распространение СВС на большие расстояния. Это обеспечивается большими значениями $p\nabla p$ и $\tau\nabla \tau$. Во-вторых, аномально низкая энергия активации миграции атомов через дополнительные разрешенные состояния в пространстве междоузлий.

Рассмотрим более подробно микроскопическую картину этого явления. Пусть второе слагаемое в правой части (7) намного превосходит первое. Предположим также, что ∇D не зависит от концентрации диффундирующего элемента. Тогда (7) сводится к линейному уравнению, имеющему общее решение

$$C(r, t) = C(r + vt), \quad v = \nabla D, \quad (9)$$

где v — скорость массопереноса.

Видно, что направление массопереноса определяется градиентом напряжений и знаком разности $D_h - D_0$. При $D_h > D_0$ v совпадает с направлением градиента напряжений. Величина ∇D зависит от отношения ε/W и соответственно от p/p_k и τ/τ_k и значений градиентов давления и напряжений. Функция $f(\varepsilon/W)$ имеет максимальное значение ~ 0.44 при $\varepsilon/W \sim 2.40$ и экспоненциально убывает при отклонении от точки максимума.

Величина градиента напряжений $\nabla\sigma \sim \sigma/L$ определяется размером L концентратора напряжений, который зависит от структуры материала и скорости нагружения. При $\tau/\tau_k \sim 1$ и $D_h - D_0 \sim D_0$ находим $v \sim D_0\sigma/(L\tau_k)$. При $L \sim 10^{-4}-10^{-3}$ см, $D_0 \sim 10^{-12}$ см²/с находим $v \sim 10^{-9}\sigma/\tau_k$ (см/с). Для $\tau_k/\sigma \sim 10^{-8}$ получаем $v \sim 0.1$ см/с, что характерно для скоростей массопереноса в жидком состоянии при $D_0 10^{-5}$ см²/с.

Таким образом, необходимым условием достижения высоких скоростей массопереноса является требование, чтобы по крайней мере одна из величин τ_k/τ , p_k/p стремилась к нулю. Это соответствует $\varepsilon \rightarrow 0$ или $E_0 \rightarrow E_h$. Обсудим это условие более подробно.

Энергия поля внутренних напряжений зависит от исходного структурного состояния материала и величины приложенных внешних напряжений. Для изотропного материала E_0 может быть представлена в аналогичном (6) виде. Поэтому условие $\varepsilon \rightarrow 0$ может выполняться как при одновременном росте давления и сдвиговых напряжений, так и при независимом их изменении.

Проведем оценки напряжений, при которых возможно выполнение указанных выше условий. Значение E_h по порядку величины равно разности энергий между различными структурными модификациями. Например, в ГЦК-решетке ближайшей по энергии является ГПУ структура, и $E_h \sim 10^{-5}-10^{-4}$ eV/at. При $E_0 \sim \sigma^2/G$ (G — модуль упругости) находим $\sigma \sim 0.01G$, что соответствует напряжениям, на порядок меньшим теоретической прочности. Подобные значения легко достигаются при ударных воздействиях на фронте волны нагрузки, при нагружении по схеме «давление + сдвиг» в камере Бриджмена.

Другой путь реализации условия $\varepsilon \rightarrow 0$ связан с наличием в зоне концентратора напряжений примесей, вызывающих сильные смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Это могут быть как легирующие элементы, присутствующие в материале изначально, так и атомы примеси, поступающие в зону концентратора напряжений из внешнего источника. Под нагрузкой концентрация легирующего элемента становится неравновесной и внутренние напряжения, неоднородность их распределения резко возрастают.

Таким образом, представления о сильновозбужденных состояниях в кристаллах позволяют, не прибегая к дополнительным предположениям о коэффициентах диффузии, с одних позиций объяснить дальнедействующие эффекты и высокие скорости массопереноса в условиях «давление + сдвиг».

В заключение отметим, что представления о СВС позволяют любые процессы пластической деформации интерпретировать как явления массопереноса. Поэтому многие особенности механохимических процессов могут быть поняты на основе представлений о сильновозбужденных состояниях в кристаллах.

Список литературы

- [1] В.А. Жерин, И.Ф. Макаров, М.Я. Ген, Н.С. Ениколопов. ДАН СССР 261, 2, 405 (1981).
- [2] Л.Н. Лариков, В.М. Фальченко, В.Ф. Мазанко. ДАН СССР 221, 5, 1073 (1975).
- [3] С.В. Земский, В.А. Карпельев, Е.А. Рябчиков, Г.Н. Эпштейн. Изв. вузов. Чер. металлургия, 9, 109 (1981).

- [4] И.Г. Полоцкий, Г.И. Прокопенко, В.П. Кривко. *Металловедение и терм. обраб. металлов*, 5, 46 (1983).
- [5] Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко, В.М. Фальченко. *Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах*. Наук. думка. Киев (1991). 257 с.
- [6] В.В. Неверов, П.П. Житников. *ФММ* 70, 11, 143 (1990).
- [7] В.Е. Егорушкин, В.Е. Панин, Е.В. Савушкин, Ю.А. Хон. *Изв. вузов. Физика*. 30, 11, 9 (1987).
- [8] Ю.А. Хон, В.Е. Панин. В печати.
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука. М. (1987). 248 с.
- [10] С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр. *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе*. Физматгиз. М. (1960). 564 с.
- [11] М.М. Александров, В.Д. Бланк, С.Г. Буга. *ФТТ* 35, 5, 1308 (1993).