

01;05

## Аморфизация и микрополосы сдвига вблизи границ зерен в механически сплавляемых металлических материалах

© И.А. Овидько, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения РАН,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 7 марта 1996 г.)

Предложена теоретическая модель, эффективно описывающая новый микромеханизм твердофазной аморфизации в механически сплавляемых металлических материалах. В рамках модели аморфная фаза зарождается как результат пересечения микрополосы пластического сдвига и границы зерна. Показано, что рост зародыша аморфного сплава  $\alpha-\beta$  вблизи участка границы зерна, пересекаемого микрополосой сдвига, эффективно контролируется скоростью диффузионного перемешивания атомов механически сплавляемых металлов  $\alpha$  и  $\beta$ .

### Введение

Эффект твердофазной аморфизации в металлических материалах при механическом сплавлении является предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований (например, [1–4]). Особый интерес представляет изучение микромеханизмов твердофазной аморфизации, выявление которых чрезвычайно важно для определения оптимальных параметров технологии синтеза аморфных металлических сплавов при механическом сплавлении.

Метод механического сплавления обеспечивает получение порошка аморфного металлического сплава ( $\alpha-\beta$ ) как результат многочасовой обработки смеси порошков кристаллических металлов ( $\alpha$  и  $\beta$ ) в шаровой мельнице. При этом микромеханизмы твердофазной аморфизации в механически сплавляемых материалах (в которых протекают интенсивные процессы диффузии и пластической деформации) связаны с диффузией и/или пластической деформацией. К числу таких микромеханизмов аморфизации относятся особая, индуцируемая диффузией миграция границ зерен [4,5], расщепление дисклинаций в тройных стыках границ зерен [6–8], формирование характеризуемых высокой плотностью ансамблей точечных дефектов [9,10]. В настоящей работе предлагается теоретическое модельное описание нового микромеханизма твердофазной аморфизации в механически сплавляемых материалах, а именно контролируемого диффузией роста аморфной фазы вблизи границ зерен, пересекаемых микрополосами пластического сдвига.

### Микрополосы сдвига, диффузия и зарождение аморфной фазы вблизи границ зерен в механически сплавляемых материалах

Предлагаемый в настоящей работе новый микромеханизм твердофазной аморфизации связан как с пластической деформацией, так и с диффузионными процессами в

механически сплавляемых материалах. Обсудим вначале роль пластической деформации в зарождении аморфной фазы вблизи границ зерен в механически сплавляемых материалах.

Обработка в шаровых мельницах индуцирует высокие степени пространственно неоднородной пластической деформации в металлических кристаллических порошках. Такая деформация в кристаллах часто локализуется в узких микрополосах пластического сдвига, состоящих из характеризуемых высокой плотностью групп движущихся дислокаций [11,12]. Дислокации, перемещаясь в поликристаллическом материале, пересекаются с границами зерен (рис. 1, *a*), являющимися эффективными стопорами для движущихся дефектов (например, [11,13]). Обычно дислокационные группы тормозятся границами зерен. Однако под действием высоких касательных напряжений дислокации могут и "преодолевать" препятствия в виде границ зерен, что позволяет им продолжать движение в соседнем кристаллическом зерне.

Один из возможных вариантов "преодоления" границ зерен решеточными дислокациями следующий. При пересечении микрополосы сдвига и границы зерна дислокации, находящиеся во фронте микрополосы сдвига, попадают в границу (рис. 1, *b*). Ядро каждой такой дислокации делокализуется в границе (рис. 1, *a*). Более точно, дислокация с решеточным вектором Бюргера расщепляется в границе зерна на несколько новых зернограницных дислокаций с малыми векторами Бюргера — векторами, принадлежащими полной решетке наложений границы (рис. 1, *a*) (такой процесс расщепления внесенных дислокаций является обычным в границах зерен [13]). Затем под действием высоких касательных напряжений (и движущей силы диффузионного характера: см. ниже) новые дислокации с малыми векторами Бюргера переходят в соседнее зерно (рис. 1, *z*). Поскольку векторы Бюргера новых дислокаций не являются решеточными в кристаллическом зерне, то за фронтом движения таких дислокаций в зерне формируется локальная область с неупорядоченной структурой (некий "размазанный дефект упаковки"), которую естественно трактовать как зародыш аморфной фазы (рис. 1, *z*).

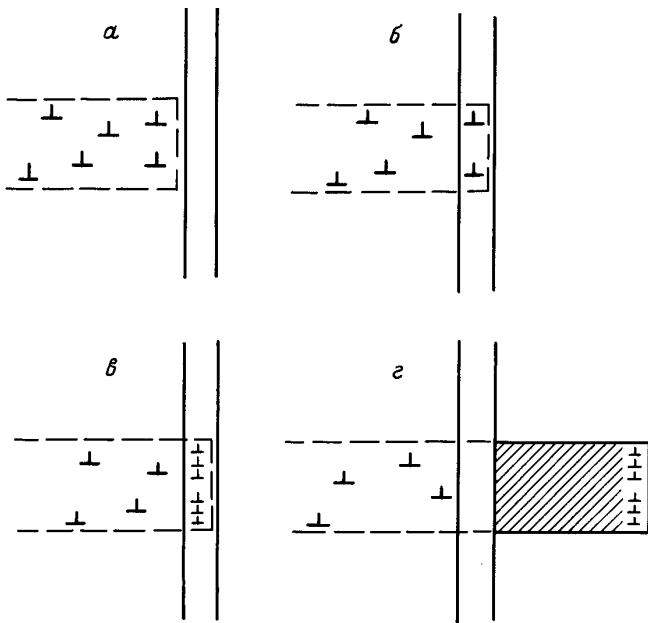


Рис. 1. Сопровождающееся аморфизацией пересечение микрополосы сдвига с границей зерна.

Таким образом, вышеописанный вариант пересечения микрополосы пластического сдвига и границы зерна приводит к появлению зародыша аморфной фазы вблизи границы зерна. При этом зародыш аморфной фазы по существу представляет собой аморфную микрополосу пластического сдвига, которая распространяется от границы зерна в глубь зерна (рис. 1, *г* заштрихованная область).

Рассмотрим подробнее характер движущих сил, которые действуют при образовании аморфной фазы по приведенной выше схеме. Первая движущая сила  $F_m$  имеет механическую природу; это действие касательных напряжений на дислокации. Вторая движущая сила  $F_d$  имеет диффузионный характер. Действительно, при обработке в шаровых мельницах происходит интенсивное диффузионное перемешивание атомов механически сплавленных металлов  $\alpha$  и  $\beta$  (например, [1–3]). При этом для металлов  $\alpha$  и  $\beta$ , участвующих в твердофазной аморфизации (образовании аморфного сплава  $\alpha-\beta$ ) при механическом сплавлении, имеется следующая экспериментально обнаруженная особенность [1,3]. Теплота диффузионного перемешивания атомов металлов  $\alpha$  и  $\beta$  отрицательна при трансформации "кристалл  $\beta \rightarrow$  аморфная фаза  $\alpha-\beta$ ". Иными словами, такая фазовая трансформация является термодинамически выгодным процессом, скорость которого контролируется скоростью диффузии атомов  $\alpha$  в металле  $\beta$ . Это и обуславливает наличие движущей силы  $F_d$  диффузионного характера для зарождения и распространения микрополосы сдвига (рис. 1, *г*), имеющей структуру аморфного сплава  $\alpha-\beta$ .

Более точно, диффузия участвует в зарождении и распространении аморфной микрополосы сдвига в металле  $\beta$  следующим образом. Вначале, поскольку скорость зернограницной диффузии во много раз выше скорости объемной диффузии [13], атомы металла  $\alpha$  (черные кружки) диффундируют по границам зерен металла  $\beta$  (от поверхности контакта порошинок металлов  $\alpha$  и  $\beta$  в глубь порошинки металла  $\beta$ ) (рис. 2, *а*). Затем на участке границы зерна, пересекаемом микрополосой сдвига, атомы металла  $\alpha$  диффундируют в глубь зерна параллельно с движением фронта микрополосы сдвига (рис. 2, *б*). При этом (1) микрополоса сдвига имеет структуру аморфного сплава  $\alpha-\beta$  и (2) обеспечивается одновременное эффективное действие движущих сил  $F_m$  и  $F_d$  для зарождения и дальнейшей эволюции аморфной фазы  $\alpha-\beta$  вблизи границы зерна.

Вообще говоря, зарождение аморфной фазы  $\alpha-\beta$  вблизи границы зерна металла  $\beta$  под действием силы  $F_d$  может происходить вблизи любого участка границы. Однако дополнительное действие движущей силы механического характера  $F_m$  делает предпочтительным зарождение аморфной фазы именно на участках границы, пересекаемых микрополосами сдвига. Действительно, на таких участках границы зерна движущая сила зарождения аморфной фазы  $\alpha-\beta$  есть  $F_m + F_d$ , в то время как на других участках границы движущая сила есть  $F_d < F_m + F_d$ .

Условие одновременного и потому эффективного действия движущих сил  $F_m$  и  $F_d$  твердофазной аморфизации определяет скорость роста аморфной фазы  $\alpha-\beta$  (или, иными словами, скорость распространения аморфной микрополосы сдвига) как скорость фронта диффузионного перемешивания атомов  $\alpha$  и  $\beta$ . Данная особенность будет учтена в следующем разделе при описании эволюции аморфной микрополосы сдвига.

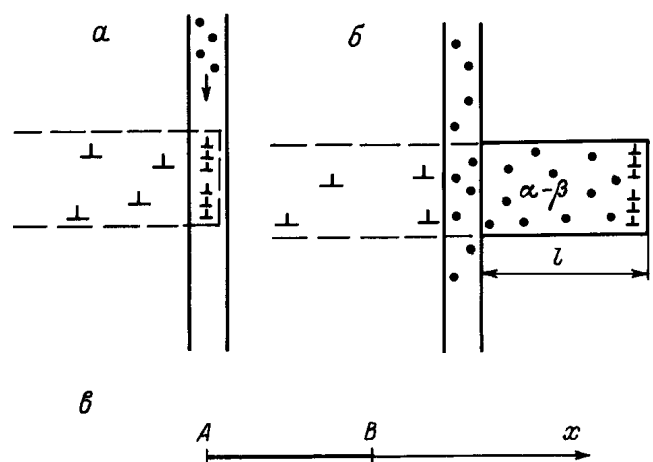


Рис. 2. Аморфизация вблизи границы зерна при участии диффузии ( $l$  — изменяющаяся со временем длина аморфной микрополосы сдвига).

### Эволюция аморфных микрополос сдвига в механически сплавляемых материалах

Исследуем характеристики эволюции аморфной микрополосы сдвига, распространяющейся от границы зерна в глубь зерна со скоростью фронта диффузионного перемешивания атомов  $\alpha$  и  $\beta$ . Для простоты положим, что аморфная микрополоса сдвига распространяется в одном направлении, соответствующем направлению распространения исходной ("кристаллической") микрополосы сдвига до пересечения с границей зерна. Это естественное допущение позволяет эффективно использовать 1-мерную модель аморфной микрополосы сдвига, в рамках которой такая микрополоса сдвига описывается как 1-мерный отрезок  $AB$  между точкой  $A$  (соответствующей границе зерна) и точкой  $B$  (соответствующей фронту аморфной микрополосы сдвига) (рис. 2,  $\alpha$ ). При этом диффузия атомов  $\alpha$  из границы зерна  $A$  в кристаллическое зерно и одновременное (контролируемое диффузией) движение фронта  $B$  аморфной микрополосы сдвига описываются следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \tag{1}$$

$$n(0, t) = n_0, \tag{2}$$

$$n(l, (t), t) = n_c, \tag{3}$$

$$\frac{dl}{dt} = -\frac{D}{n_0} \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=l}. \tag{4}$$

Здесь  $n(x, t)$  — концентрация атомов  $\alpha$  внутри аморфной микрополосы сдвига;  $x$  — координата вдоль направления движения аморфной микрополосы сдвига (рис. 2,  $\beta$ );  $t$  — время;  $D$  — коэффициент диффузии атомов  $\alpha$  в аморфной фазе  $\alpha-\beta$  (в аморфной микрополосе сдвига);  $n_c$  — концентрация атомов  $\alpha$  во фронте  $B$  аморфной микрополосы сдвига (иными словами, концентрация, соответствующая равновесию между аморфной и кристаллической фазами);  $n_0$  — концентрация атомов в границе зерна  $A$ ;  $l$  — длина аморфной микрополосы сдвига (рис. 2,  $\beta$ ). Уравнение (1) описывает диффузию атомов  $\alpha$  из границы зерна  $A$  в направлении распространения аморфной микрополосы сдвига. Уравнения (2) и (3) представляют собой граничные условия для концентрации атомов  $\alpha$  соответственно на границе  $A$  и фронте  $B$ . Уравнение (4) описывает контролируемое диффузией движение фронта  $B$  аморфной микрополосы сдвига (или, иными словами, движение границы  $B$  между аморфной и кристаллической фазами).

Решение системы уравнений (1)–(4) имеет следующий вид:

$$n(x, t) = n_0 - (n_0 - n_c) f[x/2(Dt)^{1/2}], \tag{5}$$

$$l(x, t) = 2\mu(Dt)^{1/2}, \tag{6}$$

где  $\mu$  — неизвестная безразмерная константа.

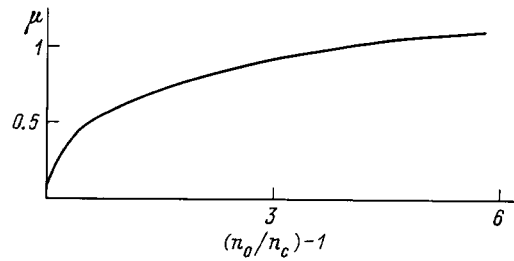


Рис. 3. Зависимость  $\mu$  от  $(n_0/n_c - 1)$ .

Для нахождения  $\mu$  воспользуемся следующей процедурой. Сначала из (2)–(3), (5) получим систему уравнений

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + 2z \frac{df}{dz} = 0, \tag{7}$$

$$f(0) = 0, \quad f(\mu) = 1, \tag{8}$$

где  $z = x/2(Dt)^{1/2} = \mu x/l(t)$  есть аргумент функции  $f(z)$ .

Решением системы уравнений (7) и (8) является функция

$$f(z) = \Phi(z)/\Phi(\mu), \quad \text{где } \Phi(z) = 2\pi^{1/2} \int_0^z \exp(-y^2) dy$$

есть стандартная функция ошибок. С учетом данного результата из уравнения (4) получаем следующее нелинейное уравнение для  $\mu$ :

$$\pi^{1/2} \mu \exp(\mu^2) \Phi(\mu) = n_0/n_c - 1. \tag{9}$$

Точное численное решение уравнения (9) приведено на рис. 3.

Для области типичных значений  $n/n - 1 < 6$  константа  $\mu \ll 1$ . При этом

$$\Phi(\mu) \approx 2\pi^{-1/2} \mu(1 - \mu^2/3), \tag{10a}$$

$$\exp(\mu^2) \approx 1 + \mu^2. \tag{10б}$$

Подставляя (10) в (9), получаем следующее приближенное аналитическое выражение для константы  $\mu$ :

$$\mu = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{n_0}{n_c} - 1 \right) + 1} - 1 \right]^{1/2}. \tag{11}$$

Из (6), (11) получаем

$$l(t) = \left[ \left( \sqrt{3} \sqrt{4n_0/n_c - 1} - 3 \right) Dt \right]^{1/2}. \tag{12}$$

Оценим с помощью (12) среднюю скорость  $l/t$  движения фронта аморфной микрополосы сдвига (или, иными словами, скорость роста аморфной фазы вблизи границы зерна, пересекшейся с исходной микрополосой пластического сдвига). Вначале из (12) получаем  $l = 6-130 \text{ \AA}$  для типичных значений  $D \approx 10^{-21} - 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $n_0/n_c \approx 2-3$ ,  $t \approx 600 \text{ с}$ . При этом  $l/t \approx 0.01 - 0.2 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$ .

## Обсуждение результатов. Заключение

Существуют убедительные данные, свидетельствующие о том, что микромеханизмы твердофазной аморфизации в кристаллических материалах термообработке и при механическом сплавлении сходны [1]. Вместе с тем диапазон концентраций металлов  $\alpha$ - и  $\beta$ -компонент аморфного сплава, синтезируемого при механическом сплавлении, шире, чем при термообработке. Сходство и различие процессов аморфизации при термообработке и процессов аморфизации при механическом сплавлении естественно объясняется следующим образом [4,5]. Существуют микромеханизмы твердофазной аморфизации диффузионного характера, которые являются основными и одинаковыми для случаев термообработки и механического сплавления. Это объясняет сходство процессов твердофазной аморфизации при термообработке и при механическом сплавлении. В то же время наряду с микромеханизмами аморфизации диффузионного характера в твердофазную аморфизацию при механическом сплавлении также вносят вклад и "дополнительные" микромеханизмы, которые имеют механический характер (т.е. связаны только с пластической деформацией) или имеют "смешанный" (механический и диффузионный) характер. Это объясняет различие между процессами твердофазной аморфизации при термообработке и при механическом сплавлении.

В настоящей работе было показано, что одним из "дополнительных" микромеханизмов аморфизации при механическом сплавлении является контролируемое диффузией распространение аморфной микрополосы сдвига. Этот микромеханизм, связанный одновременно с диффузией и пластической деформацией, количественно характеризуется средней скоростью  $l/t$  движения фронта аморфной микрополосы сдвига. Для оценки вклада рассматриваемого микромеханизма в твердофазную аморфизацию при механическом сплавлении было бы естественно сравнить характеристическую скорость  $l/t$  и экспериментально измеренную скорость роста аморфной фазы при механическом сплавлении. Однако, насколько известно авторам, данные прямых экспериментов по измерению скорости роста аморфной фазы при механическом сплавлении в научной литературе отсутствуют. В такой ситуации мы можем сравнить модельную скорость  $l/t \approx 0.01-0.2 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$  (см. предыдущий раздел) только с экспериментально измеренной [14] скоростью  $l/t \approx 0.01-0.7 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$  роста аморфной фазы в металлических материалах ("сэндвичах") при термообработке.

В рамках изложенных выше (в данном разделе) представлений о сходстве и различии процессов аморфизации при термообработке и при механическом сплавлении сравнение величин  $l/t$  и  $\bar{l}/t$  свидетельствует о том, что контролируемое диффузией движение аморфных микрополос сдвига (рис. 2, б) как микромеханизм аморфизации может вносить существенный вклад в твердофазную аморфизацию в металлических материалах при механическом сплавлении.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-03807) и Международного научного фонда (гранты № R4F000 и R4F300).

## Список литературы

- [1] Johnson W.L. // Mater. Sci. Eng. 1988. Vol. 97. P. 1–13.
- [2] Schultz L. // Mater. Sci. Eng. 1988. Vol. 97. P. 15–23.
- [3] Samwer K. // Phys. Rep. 1988. Vol. 161. N 1. P. 1–41.
- [4] Овидько И.А. Дефекты в конденсированных средах: стеклах, кристаллах, квазикристаллах, магнетиках, сверхтекучих жидкостях. Л.: Наука, 1991. 248 с.
- [5] Ovid'ko I.A. // J. Phys. D. 1991. Vol. 24. N 12. P. 2190–2195.
- [6] Овидько И.А., Осипов А.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 1. С. 288–292.
- [7] Osinov A.V., Ovid'ko I.A. // Appl. Phys. A. 1992. Vol. 54. N 3. P. 517–519.
- [8] Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. // Phil. Mag. A. 1994. Vol. 70. N 4. P. 561–575.
- [9] Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A., Meshcheryakov Yu.I. // J. Physique III. 1993. Vol. 3. N 8. P. 1563–1579.
- [10] Ovid'ko I.A. // J. Phys. D. 1994. Vol. 27. N 5. P. 999–1007.
- [11] Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
- [12] Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235 с.
- [13] Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1986. 214 с.
- [14] Samwer K., Schroder H., Pampus K. // Mater. Sci. Eng. 1988. Vol. 97. P. 63–69.