На правах рукописи

Тян Алексей Владимирович

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ЗАДАЧ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Томск – 2010

Работа выполнена на кафедре математической физики
ГОУ ВПО «Томский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Князева Анна Георгиевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Колупаева Светлана Николаевна

доктор физико-математических наук, профессор
Кузнецов Гений Владимирович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения РАН, г. Томск

Защита состоится 12 ноября 2010 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.13 при ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, НИИ ПММ.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу г. Томск, пр. Ленина, 34а.

Автореферат разослан 12 октября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук Ю.Ф. Христенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена численному моделированию процессов тепломассопереноса в составных твердых средах с учетом взаимовлияния диффузии, теплопроводности, механических напряжений и эффекта неравновесной активации, приводящего к ускорению диффузии в приповерхностном слое материала в условиях импульсной электронно-лучевой обработки (ЭЛО).

Актуальность темы. Известно, что тип и режим термической или термомеханической обработки имеет решающее значение в формировании свойств материалов. Одним из перспективных методов обработки материалов является ЭЛО. Особенности ЭЛО (а именно, большая мощность и малые времена воздействия) существенно затрудняют ее экспериментальное изучение. В этих условиях математическое моделирование может оказаться эффективным способом исследования процессов тепломассопереноса при ЭЛО.

Электронный луч оказывает на материал не только мощное тепловое, но и механическое воздействие, тем самым, приводя поверхностный слой в особое неравновесное состояние, приводящее к ускорению массопереноса. Процессы теплопередачи и диффузии приводят к появлению внутренних механических напряжений, которые, в свою очередь, оказывают непосредственное влияние на кинетику диффузии и на конечные свойства соединения покрытия с подложкой. При этом напряжения могут достигать величин, близких к пределам прочности материалов.

Ситуация еще более усложняется, когда процессы перераспределения элементов сопровождаются плавлением и фазовыми переходами в твердом состоянии. В жидкой фазе механизмы диффузии отличны от механизмов диффузии в твердой фазе, с чем связано и различие коэффициентов диффузии разных элементов в разных фазах на порядки. Поэтому исследование задач неизотермической диффузии в широкой области изменения температуры является сложной проблемой математического моделирования.

Помимо вышеперечисленных явлений в конкретных задачах приходится учитывать индивидуальные особенности исследуемых систем. В частности, условия сильного перепада концентраций на смежных границах в многослойных или многофазных

многокомпонентных материалах, в которых слои сильно отличаются по механическим, тепловым и диффузионным свойствам. Теоретическое изучение диффузии сталкивается с вычислительными трудностями, связанными с аппроксимацией граничных условий.

Однозначного объяснения ускорения диффузии при ЭЛО в литературе нами найдено не было. Связанные модели твердофазного тепломассопереноса в деформируемых разнородных многослойных средах также встречаются в литературе достаточно редко. Все это обосновывает актуальность построения математических моделей неравновесной диффузии в многокомпонентных многослойных материалах в условиях ЭЛО и разработки соответствующих численных алгоритмов.

Цель настоящей работы: численное исследование твердофазной неравновесной диффузии, сопровождаемой различными перекрестными эффектами, в условиях импульсной ЭЛО двухслойных материалов.

Для достижения цели необходимо:

1. Сформулировать математические модели ЭЛО материалов, явно учитывающие различные перекрестные эффекты: взаимовлияние полей концентраций и напряженно-деформированного состояния, влияние диффузии одних элементов на кинетику перераспределения других элементов, неравновесную активацию поверхностного слоя, связанную с внешним воздействием.
2. Разработать алгоритм численного исследования этих моделей, адаптированный к конкретным условиям термической обработки материалов и учитывающий различие пространственных масштабов диффузии и теплопроводности в твердой фазе, а также особенности аппроксимации дифференциальных операторов на границе раздела разнородных материалов.
3. Провести подробное параметрическое исследование частных задач с целью выявления определяющих параметров и режимов обработки.
4. Проанализировать влияние различных перекрестных эффектов и теплофизических явлений на процессы перераспределения концентраций.

На защиту выносятся:

- Модель и результаты численного исследования процессов теплопроводности и диффузии адсорбированного кислорода в материале (TiNi) в условиях ЭЛО, в т.ч. результаты исследования влияния технологических параметров на характеристики диффузионной зоны.
- Результаты исследования явления ускорения диффузии при ЭЛО материала, связанного с активацией поверхности.
- Результаты исследования эволюции и оценки величин механических напряжений и деформаций в обрабатываемом материале и их взаимосвязи с процессами тепломассопереноса.
- Модель и результаты численного исследования процессов теплопроводности и диффузии в трехкомпонентной двухслойной системе в условиях импульсного электронно-лучевого воздействия.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Сформулирована и численно реализована математическая модель диффузии адсорбированного на поверхности сплава TiNi кислорода в условиях ЭЛО.
- Сформулирована и численно реализована математическая модель трехкомпонентной диффузии в двухслойной системе в условиях ЭЛО.
- Численно исследована роль эффекта неравновесной активации в ускорении диффузии в материале в условиях ЭЛО.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в получении новых знаний о процессах тепломассопереноса в твердых телах при их термической обработке; в анализе взаимовлияния необратимых процессов, возникающих при обработке материалов. Полученные результаты указывают на существование области параметров, при которых формируется градиентная диффузионная зона требуемой глубины, в том числе с минимальными остаточными напряжениями. Это говорит о возможности оптимизации имеющихся технологий, в чем заключается практическая и прикладная значимость работы.

Достоверность научных результатов и обоснованность выводов обеспечивается корректностью и физической непротиворечивостью математических постановок задач. Все построенные численные алгоритмы исследованы на устойчивость и сходимость численных решений. Проведены сравнения численных решений с точными аналитическими решениями, известными для частных предельных случаев. Кроме этого, во всех задачах о достоверности расчетов судили по выполнению интегрального закона сохранения массы с относительной ошибкой не более 5%. Результаты численных расчетов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными для конкретных материалов и условий.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на **9** конференциях различного уровня: Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2005); 3-й Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии» (Томск, 2006); Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Томск, 2006); Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007» (Новосибирск, 2007); V Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2009); XXXVII Summer School “Advanced problems in mechanics” APM 2009 (St.Petersburg, 2009); Международной конференции по химической и радиационной физике «CRP-2009» (Москва, 2009); Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Томск, 2009), Лаврентьевских чтениях по математике, механике и физике (Новосибирск, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано **12** научных работ, в том числе **3** статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и раздел в монографии (см. список публикаций в конце автореферата).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения (основные результаты и выводы диссертации) и списка литературы из 144 наименований. Работа содержит 60 рисунков и 4 таблицы. Общий объем диссертации 189 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость проведенного в работе исследования, сформулированы его цели и задачи; представлены положения, выносимые на защиту, описана структура и содержание диссертации.

В первом разделе представлен обзор литературы по моделированию диффузионных процессов в неравновесных условиях. В отдельные подразделы выделены обзоры «коэффициент диффузии и плавление», «диффузия и напряжения». Освещена проблема оценки коэффициентов диффузии различных типов. Далее кратко описан процесс ЭЛО материалов и вызываемая им радиационно-стимулированная диффузия (ускорение диффузии в результате облучения материала). Отмечено, что в результате облучения концентрированными потоками энергии (например, электронами) в приповерхностной области материала образуется неравновесный активированный слой (т.е. происходит активация вещества), в котором наблюдается ускорение диффузии. Для описания явления неравновесной активации в работах Князевой А.Г. и Псахье С.Г. [1, 2] был введен и термодинамически обоснован параметр активации η, характеризующий степень отклонения системы от состояния термодинамического равновесия и непосредственно связанный с понятием активационного объема.

Если V_0 – объем, приходящийся на атом (молекулу) в равновесном состоянии, а V_A – объем, приходящийся на атом (молекулу) в неравновесном (активированном) состоянии. Тогда

$$\eta = \frac{V - V_0}{V_A - V_0}$$

есть параметр (степень) активации. В равновесном состоянии $V = V_0$ и $\eta = 0$. Таким образом, вблизи состояния равновесия $\eta \ll 1$, а в полностью неравновесном состоянии ($V = V_A$, $\eta = 1$). При таком способе введения этот параметр удовлетворяет нужным требованиям, чтобы его можно было рассматривать как дополнительный параметр при термодинамическом описании влияния внешних воздействий на состояние материалов.

Во втором разделе представлен вывод общих соотношений и общая постановка задачи неравновесной диффузии на основе феноменологической термодинамики не-

обратимых процессов [3]. Проанализированы частные варианты уравнений диффузии для случаев равновесных и неравновесных вакансий, в двух- и трехкомпонентных системах в приближении идеального и неидеального растворов. Выписаны основные уравнения теории обобщенной термо- и массоупругости, использованные далее при оценке механических напряжений в диффузионной зоне.

В рамках феноменологического подхода поток k-го элемента $\mathbf{J}_k$ линейно зависит от соответствующих термодинамических сил $\mathbf{X}_i$, действующих в системе:

$$\mathbf{J}_k = \sum_{i=1}^{n} L_{ki} \cdot \mathbf{X}_i ,$$

где L_{ki} – матрица феноменологических (или кинетических) коэффициентов Онзагера, которые в общем случае зависят от локальных термодинамических параметров (концентрации, температуры и т.д.) и не зависят от движущих термодинамических сил $\mathbf{X}_i$, которые пропорциональны градиентам химических потенциалов (g_k), деленным на температуру (T). В многокомпонентной системе в изотермических условиях у нас будет n движущих сил:

$$X_k = -\frac{\nabla g_k}{T}, \; k = 1, 2, \ldots, n,$$

из которых в этих условиях независимы только $(n-1)$ в силу уравнения Гиббса-Дюгема

$$\sum_{k=1}^{n} C_k dg_k = 0, \; T = const.$$

В неизотермических условиях появляется еще одна движущая сила, непосредственно связанная с процессом теплопроводности.

Модель в общем случае включает в себя $(n-1)$ уравнение диффузии и/или кинетики (т.к. справедливы равенства $\sum_{k=1}^{n} C_k = 1$ и $\sum_{k=1}^{n} \mathbf{J}_k = 0$), уравнение теплопроводности и соответствующие граничные и начальные условия. Явления термодиффузии и диффузионной теплопроводности не рассматривались. Обрабатываемый материал считался изотропным, а поток электронов равномерно распределенным по облучаемой поверхности, поэтому все частные задачи решались в одномерной постановке.

Уравнение диффузии k-го компонента имеет вид

$$\rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_k + \sigma_k, \qquad (1)$$

где для потока k-го компонента $\mathbf{J}_k$ справедлив обобщенный закон Фика, записанный для n-компонентной системы с учетом влияния внутренних механических напряжений на диффузию:

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \nabla C_j + \sum_{(l,m)} B_{lm}^{(k)} C_k \nabla \sigma_{lm}^{(e)}. \qquad (2)$$

В (1) и (2) ρ – плотность материала, D_{kj} – матрица парциальных коэффициентов диффузии, для которых в работе принималась обычная аррениусовская зависимость от температуры, $B_{lm}^{(k)}$ – коэффициенты переноса под действием напряжений, зависящие от коэффициентов самодиффузии и коэффициентов концентрационного расширения $\alpha_{lm}^{(i)}$, $\sigma_{lm}^{(e)}$ – компоненты тензора механических напряжений, определяемые из решения задачи о механическом равновесии.

В случае малых деформаций для неизотермической диффузии в изотропной среде имеют место обобщенные соотношения Дюамеля-Неймана, которые устанавливают линейную связь между напряжениями и деформациями:

$$\sigma_{ij} = 2\mu_L \varepsilon_{ij} + \delta_{ij}(\lambda_L \varepsilon_{kk} - Kw), \qquad (3)$$

где λ_L, μ_L – коэффициенты Ламе, K – модуль всестороннего сжатия, ε_{ij} – тензор деформаций, δ_{ij} – символ Кронекера. Функция относительного объемного изменения w имеет вид

$$w = 3\left[\alpha_T (T - T_0) + \sum_{k=1}^{n} \alpha_k (C_k - C_{k0})\right],$$

где α_T – линейный коэффициент термического расширения, C_{k0} – исходные концентрации в недеформированной среде при $w = 0$.

В задаче о механическом равновесии тонкой пластины предполагали, что она не закреплена, симметрична, изотропна и свободна от действия внешних сил, что позволило принять $\sigma_{11} = 0$, $\sigma_{ij} = 0$, $\varepsilon_{ij} = 0$, $i \neq j$, $\sigma_{22} = \sigma_{33} \neq 0$, $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} \neq 0$, $|\varepsilon_{22}| << |\varepsilon_{11}|$. Силами инерции пренебрегали, поскольку скорость переноса массы диффузией много меньше скорости распространения механических возмущений. В результате по аналогии с [4]

получили формулы для компонент тензоров напряжений и деформаций, связанных с температурой и концентрациями.

В активированном состоянии (в неравновесных условиях) в (2) вместо коэффициентов D_{kj} и $B_{lm}^{(k)}$ появляются коэффициенты $D_{kj}^{(a)}$ и $B_{lm}^{(k),(a)}$, зависящие от параметра активации и кинетики эволюции нового параметра.

Для описания теплопроводности использовали обычное уравнение теплопроводности

$$(c\rho)_{eff}\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left[\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial x}\right], \tag{4}$$

в котором теплоемкость c, плотность ρ и теплопроводность λ в общем случае зависят от температуры.

В простейшем варианте уравнения кинетики для параметра активации η

$$\frac{d\eta}{dt}=k\varphi_1(\eta)\,f(x/x_{\mathrm{a}}), \tag{5}$$

где x_a – эффективная глубина активации, связанная с глубиной проникновения электронов (под которой, в принципе, можно понимать глубину, на которой затухает волна механических напряжений, генерируемых внешним воздействием), предполагается, что активация есть результат процессов, характерное время которых много меньше диффузионного масштаба [5]. Поэтому в (5) не учитывается зависимость кинетических функций от иных термодинамических параметров.

Полагая, что скорость изменения активации $d\eta/dt$ пропорциональна доле неактивированного вещества, ограничимся линейным приближением для функции φ_1: $\varphi(\eta) = 1 - \eta$.

Функция $f(x/x_a)$ характеризует активацию поверхностного слоя по глубине. Как показали предварительные исследования, вид функции $f(x/x_a)$ слабо влияет на результаты. Поэтому мы также ограничились наиболее простым линейным приближением

$$f(x/x_{\mathrm{a}})=\begin{cases}1-x/x_{\mathrm{a}}, & x\le x_{\mathrm{a}},\\ 0, & x>x_{\mathrm{a}},\end{cases}$$

которое позволяет интегрально учитывать распределение элементов в поверхностном слое по координате. В этом случае (5) допускает простые аналитические оценки, удобные для трактовки получаемых результатов.

Уравнения (1) – (5) дополняются граничными и начальными условиями. Во всех частных задачах граничные условия соответствовали импульсному электронно-лучевому воздействию с плотностью потока импульса q_0, числом импульсов n_I, длительностью импульса t_i и паузы t_p. На поверхности учитывалось излучение по закону Стефана-Больцмана. Источники и стоки массы на поверхности отсутствовали.

В третьем разделе на основе общей постановки сформулирована задача диффузии адсорбированного на поверхности атомарного кислорода вглубь сплава на основе никелида титана при ЭЛО. Модель разбита на две частные подмодели, каждая из которых иллюстрирует роль разных факторов неравновесности. В первой подмодели учитывается плавление и зависимости теплофизических свойств материала (теплоемкости c, плотности ρ и теплопроводности λ) от температуры. Особой точкой в температурных зависимостях является температура плавления, в окрестности которой объемная теплоемкость резко возрастает, а коэффициент диффузии терпит разрыв. В модели учитывается эффект ускорения диффузии в поверхностном активированном слое, который выражается в виде уменьшения энергии активации диффузии [2]:

$$\begin{cases} D = D_0 \exp(\gamma\eta) = D_0^{'} \exp\left(-\dfrac{E-\gamma'\eta}{RT}\right); \ \gamma' \geq 0, T < T_m, \\ D = D_L, \quad T \geq T_m, \end{cases} \tag{6}$$

где $D_0 = D_0^{'} \exp(-E/RT)$ – коэффициент объемной диффузии в неактивированном материале, $D_0^{'}$ – предэкспоненциальный множитель, коэффициент γ ($\gamma = \gamma'/(RT)$) зависит от типа обрабатываемого вещества и легирующего элемента, а γ' – энергия, необходимая для «активации» элемента, D_L – коэффициент диффузии кислорода в жидкой фазе; T_m – температура плавления. Как видно из (6) при достижении температуры плавления коэффициент диффузии приняли постоянным (равным коэффициенту диффузии, вычисленному при температуре плавления [6]).

Во второй подмодели плавление не учитывается, и все теплофизические свойства материала приняты постоянными. Исследуется диффузия в твердой фазе (без плавления) с учетом влияния внутренних механических напряжений.

В обеих подмоделях третьего раздела принято физически обоснованное условие малой толщины адсорбционного слоя по сравнению с толщиной диффузионной зоны и, разумеется, всего образца, которое позволило перейти от сопряженной задачи к однослойной с граничным условием, зависящим от времени.

Во всех задачах диссертации скорость и глубина прогрева на несколько порядков превышает скорость и глубину диффузии, что дало возможность пренебречь в диффузионно-кинетических подзадачах распределением температуры по пространству.

Все задачи решались численно конечно-разностными методами. Для каждой задачи был разработан индивидуальный численный алгоритм, учитывающий особенности каждой конкретной задачи, в т.ч. разномасштабность явлений переноса. В численных алгоритмах использовались неявные разностные схемы второго порядка точности. Конвективные слагаемые аппроксимировали разностями против потока. Для множителя при старшей производной в уравнении диффузии использовали замену Самарского [7]. Кроме этого, в предельном случае при старшей производной в уравнении диффузии возникает неопределенность вида $(0\cdot\infty)$, что приводит к особой аппроксимации уравнения диффузии на поверхности.

Первая задача диссертации решалась в размерных переменных, остальные – в безразмерных. На рисунках безразмерная ширина диффузионной зоны ξ_D определена как глубина, на которой концентрация диффундирующего элемента уменьшается в k раз по сравнению с ее начальным значением (здесь приняли $k = 200$). Безразмерную глубину прогрева ξ_T определим как расстояние от поверхности, на котором безразмерная температура θ достигает некоторого заданного значения $\theta_* < \theta_m$ (здесь приняли $\theta_* = 0.7$). Безразмерная температура $\theta = (T - T_0)/(T_* - T_0)$, где T_0 – начальная температура, T_* – масштабная температура, определяющая величину температуры, до которой прогреется слой толщиной x_* под действием теплового потока с плотностью мощности q_0. Безразмерные компоненты тензора напряжений $S_{ij} = \sigma_{ij}/\sigma_*$, где σ_* характеризует

величину максимальных термических напряжений при нагреве материала до температуры T_* (подробнее см. в диссертации).

На рис. 1 представлена зависимость температуры поверхности никелида титана, и на рис. 2 – зависимость концентрации адсорбированного в поверхностном слое кислорода от времени при различных значениях плотности мощности излучения q, для одного импульсе длительностью $t_i = 2\cdot10^{-6}$с. Характерное плато на кривых температуры на рис. 1 есть следствие затрат тепла на фазовый переход в окрестности температуры плавления. Очевидно, чем выше q, тем выше температура, тем дольше остывает образец после облучения. Концентрация в поверхностном слое практически перестает меняться при температуре, лишь немного меньшей температуры плавления.

На рис. 3 показано распределение концентрации кислорода в различные моменты времени в процессе облучения, полученное в расчетах с учетом активации поверхностного слоя (пунктирные линии) и без учета активации (сплошные линии).

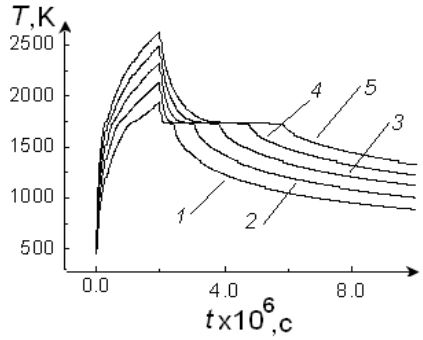

Рис. 1. Зависимость температуры поверхности от времени при различных значениях плотности потока q и $t_i = 2\cdot10^{-6}$ с. без учета активации поверхностного слоя.
q_0 = 1. $2\cdot10^6$; 2. $2.5\cdot10^6$; 3. $3\cdot10^6$; 4. $3.5\cdot10^6$; 5. $4\cdot10^6$ Вт/см^2.

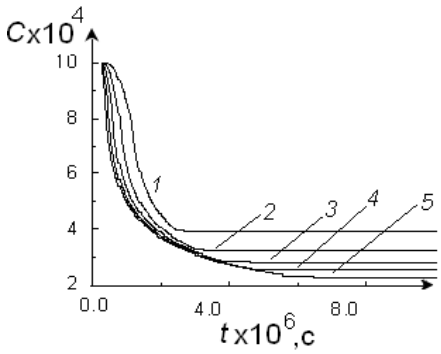

Рис. 2. Соответствующее рис. 1 изменение концентрации адсорбированного кислорода на поверхности

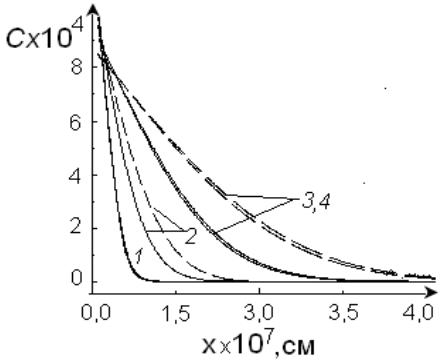

Рис. 3. Пространственное распределение концентрации кислорода без учета активации (сплошные линии) и с учетом активации (пунктирные линии) для $k = 10^5$ 1/с и $Q = q_0 t_i = 4$ Дж/см^2 к моментам времени: 1. $2\cdot10^{-6}$с; 2. $3\cdot10^{-6}$с; 3. $4\cdot10^{-6}$с; 4. $5\cdot10^{-6}$с.

Оценки показали, что в зависимости от условий обработки и свойств сплава разница между глубинами обработки для активированной и неактивированной диффузии может составлять до нескольких порядков. В пользу корректности подобных расчетов говорят и результаты экспериментов [8], в которых констатируется ускорение диффузии в условиях ЭЛО.

Из рис. 4 (вторая подмодель) следует, что напряжения ускоряют диффузию и различие между неактивированной диффузией без учета влияния напряжений и активированной диффузией с учетом влияния напряжений составляет более 50% при данном наборе параметров. При этом, однако, на глубину диффузии, на величины остаточной концентрации кислорода на поверхности, напряжений и деформаций в зоне обработки учет связанности не оказывает значительного влияния (рис. 5).

Напряжения S_{22} достигают максимальных значений на поверхности (рис. 6). Если в диффузионной зоне напряжения опосредованно зависят от активации через концентрацию, то в рамках предложенных моделей активация никак не сказывается на величине термических и средних по всему объему напряжений.

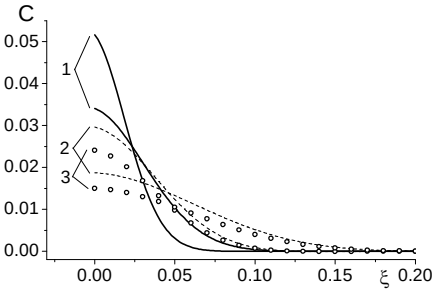

Рис. 4. Распределение концентрации к моментам времени τ = 0.9 и 1.1. Кривые 1 - неактивированная диффузия без учета влияния напряжений. Кривые 2 - активированная диффузия без учета напряжений. Кривые 3 - активированная диффузия с учетом напряжений.

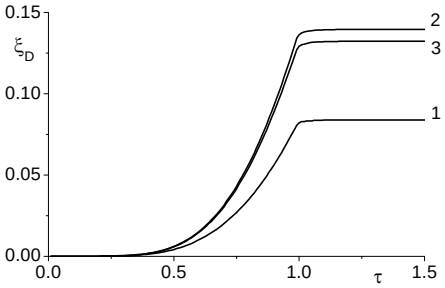

Рис. 5. Рост диффузионной зоны со временем. Кривая 1 - неактивированная диффузии без учета напряжений. Кривая 2 - активированная диффузия без учета напряжений. Кривая 3 - активированная диффузия с учетом напряжений.

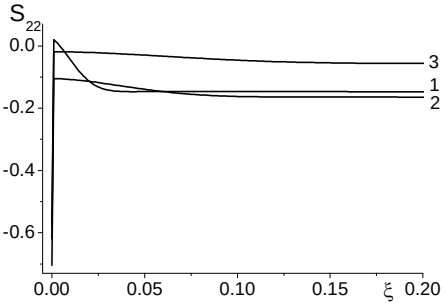

Рис. 6. Распределение компонент напряжений $S_{22} = S_{33}$ в диффузионной зоне к моментам времени τ = 0.7 (1), 0.9 (2), 2 (3).

В **четвертом** разделе изучается диффузия в трехкомпонентной двухслойной системе (материал с покрытием) в условиях импульсного электронно-лучевого воздействия. Исследуются два сопряженных слоя с различными диффузионными и механическими свойствами с условиями идеального контакта на смежной границе. Аналогично предыдущему, модель состоит из двух подмоделей, учитывающих различные факторы неравновесности. В первой подмодели рассматривается процесс диффузии с учетом напряжений и без учета плавления, а во второй подмодели учитывается плавление без учета напряжений. В обеих подмоделях учитываются перекрестные диффузионные потоки.

Рис. 7 иллюстрирует, что разница между глубиной диффузии C_1 без учета напряжений (коэффициент связанности $\omega = 0$) и при $\omega = 5$ составляет чуть более 13%. Для C_2 эта разница для данного набора параметров составила менее 10% (на рисунках не показано). Коэффициент диффузии непосредственно зависит от температуры и поэтому перераспределение элементов начинается не сразу, а после того, как образец достаточно прогреется (рис. 7). Глубины диффузии элементов много меньше глубины прогрева, что соответствует экспериментально наблюдаемым закономерностям. Перекрестные эффекты оказывают несущественное влияние на конечную ширину диффузионной зоны (на рисунках не показано).

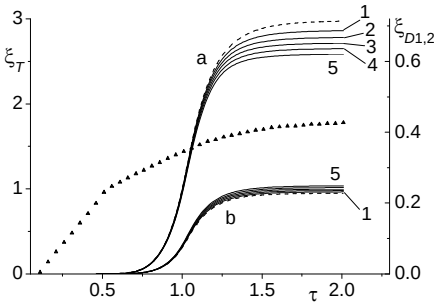

Рис. 7. Глубина прогрева (символы ▲), глубина диффузии C_1 (группа кривых a) и C_2 (группа кривых b) со временем при ω = 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5). Пунктир соответствует $\omega = 0$.

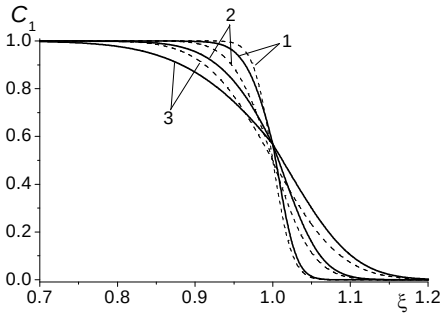

Рис. 8. Распределение концентрации C_1 к моментам времени τ = 1 (1), 1.1 (2), 2 (3) при $\omega = 5$ (сплошные кривые) и $\omega = 0$ (пунктир).

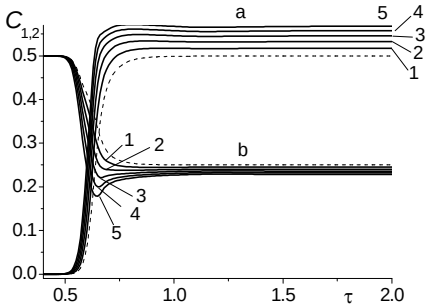

Рис. 9. Изменение концентраций C_1 (группа кривых a) и C_2 (группа кривых b) на границе раздела материалов со временем при ω = 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5). Пунктир соответствует $\omega = 0$.

Анализ показал (рис. 8), что в зависимости от набора параметров напряженно-деформированное состояние может ускорять или замедлять диффузию. С одной стороны, напряженно-деформированное состояние способствует ускорению массопереноса в окрестности границы раздела материалов. С другой стороны, в условиях напряженно-деформированного состояния уменьшается глубина диффузии C_2 и увеличивается глубина диффузии C_1 по сравнению с решением несвязанной задачи при $\omega = 0$, что связано с различием атомных размеров диффундирующих компонентов (рис. 7 – 9). Дополнительно на перераспределение концентраций влияет различный характер напряжений и деформаций в окрестности границы раздела (сжимающий/растягивающий).

В рамках второй подмодели роль плавления сводится к затратам тепла на фазовый переход и связанным с этим изменением эффективной теплоемкости, так что естест-

венно предположить, что при учете плавления температура образца будет ниже, чем без учета плавления. Различие в температурах будет зависеть от величин температуры плавления (относительно температуры, до которой способно нагреться вещество в адиабатических условиях под действием заданного импульса) и теплоты фазового перехода.

Из рис. 10 видно различие в температурных кривых $\theta(\tau, 0)$ и $\theta(\tau, 1)$ в модели с учетом плавления и без него. При выбранном наборе параметров на стадии нагрева в окрестности температуры плавления на кривой $\theta(\tau, 0)$ имеется перегиб. На кривой $\theta(\tau, 1)$ этот перегиб слабо заметен, что является следствием взаимодействия сразу трех процессов – нагрева за счет теплопроводности от покрытия, потерь тепла теплопроводностью вглубь основы и собственно плавления. На стадии остывания на температурной кривой $\theta(\tau, 0)$ появляется характерное плато, поскольку скорость изменения температуры на этой стадии много меньше, чем при нагреве. При этом $\theta \approx const$.

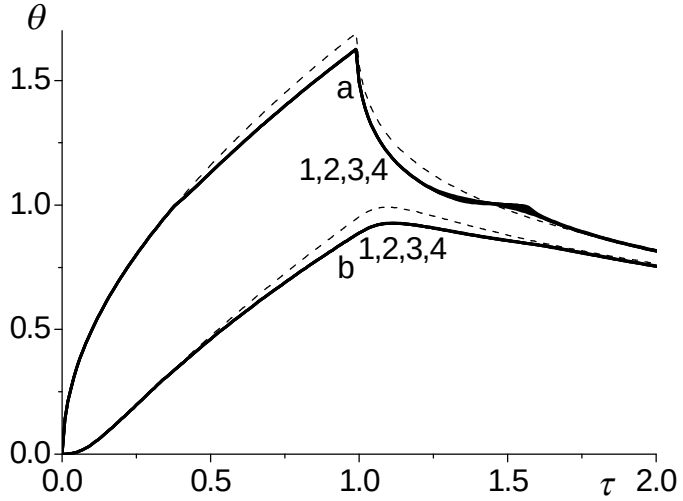

Рис. 10. Изменение температуры на поверхности $\xi = 0$ (a) и на внутренней границе раздела областей $\xi = 1$ (b) со временем при различных значениях параметра сглаживания $\tilde{s} = 0.005$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4). Соответствующие пунктирные линии – то же самое без учета плавления.

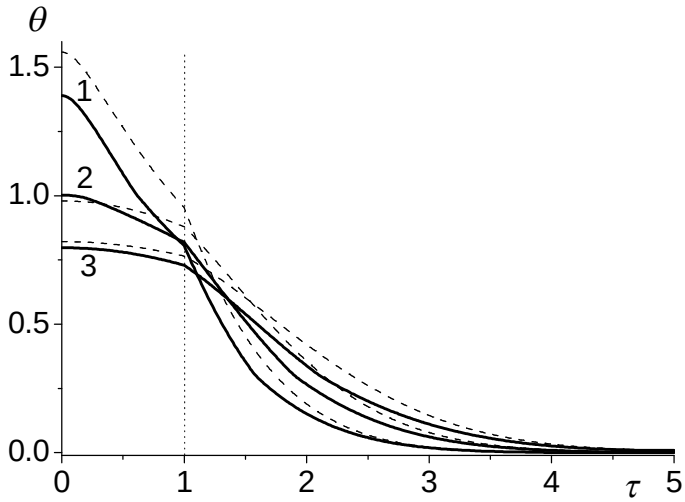

Рис. 11. Распределение температуры по пространству к моментам времени $\tau = 1$ (1), 1.5 (2), 2 (3) с учетом (сплошные кривые) и без учета плавления (пунктир). Вертикальный пунктир – граница раздела «покрытие - подложка».

Так как в процессе остывания температура меняется много медленнее, чем при нагреве, то наблюдается качественное изменение в поведении температуры. Достаточно существенные изменения имеются и в пространственных температурных профилях (рис. 11). Очевидно, учет плавления скажется и на диффузии, скорость которой существенно зависит от температуры (рис. 12 – 13).

С учетом плавления температура достигает меньших значений, чем в случае, когда плавление не учитывается. Поэтому ширина диффузионной зоны при учете плавления уменьшается. Дополнительный вклад в уменьшение ширины диффузионной зоны вносит независимость диффузионных коэффициентов в жидкой фазе от температуры, принятая в модели. В реальной ситуации в жидкой фазе (при температуре, значительно большей температуры плавления) имеется конвективное перемешивание, приводящее к более активному перераспределению элементов, что в настоящей работе не учитывается вследствие кратковременности существования жидкой фазы.

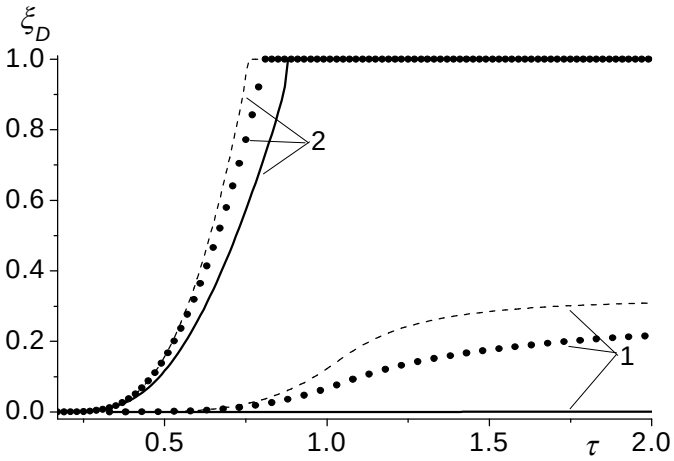

Рис. 12. Эволюция диффузионных зон компонентов со временем. Кривые 1 соответствуют C_1, кривые 2 – C_2. Сплошные кривые соответствуют случаю $\theta_m^C = 1$, $\theta_m^S = 0.3$, т.е. $\theta_m^C > \theta_m^S$; символы • соответствуют случаю $\theta_m^C \le \theta_m^S$; пунктир соответствует случаю без учета плавления. Верхний индекс «*C*» относится к покрытию, «*S*» - к подложке.

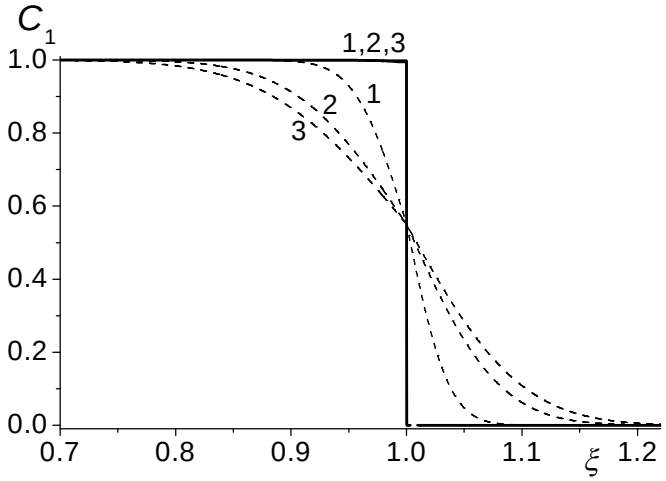

Рис. 13. Распределение концентрации компонента «1» в различные моменты времени τ = 1 (1), 1.3 (2), 2 (3); сплошные кривые – расчет с учетом плавления; пунктирные кривые – без учета плавления.

В общем случае парциальные коэффициенты диффузии не равны нулю и различны. Это приводит к дополнительным особенностям в распределении концентраций. Роль перекрестных диффузионных потоков частично иллюстрирует рис. 14, на котором представлено пространственное распределение компонента C_2 (никеля) к различным моментам времени.

Очевидно, что выполняется $C_3 = 1 - C_1 - C_2$ в каждой точке пространства. Вблизи границы раздела областей наблюдается резкое изменение концентрации в тонком слое, что в экспериментах фиксируется как концентрационный скачок. Изменение концентраций диффундирующих компонентов на границе раздела областей со временем с учетом перекрестных потоков и без них показано на рис. 15.

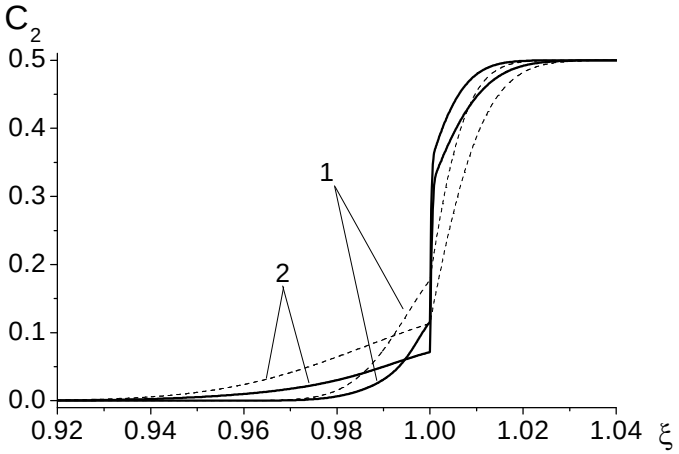

Рис. 14. Пространственное распределение концентрации C_2 к моментам времени τ = 0.08 (1) и 1.2 (2). Сплошные кривые соответствуют диффузии с учетом перекрестных потоков, пунктирные кривые – без них. D_{21} / D_{12} = 0.8.

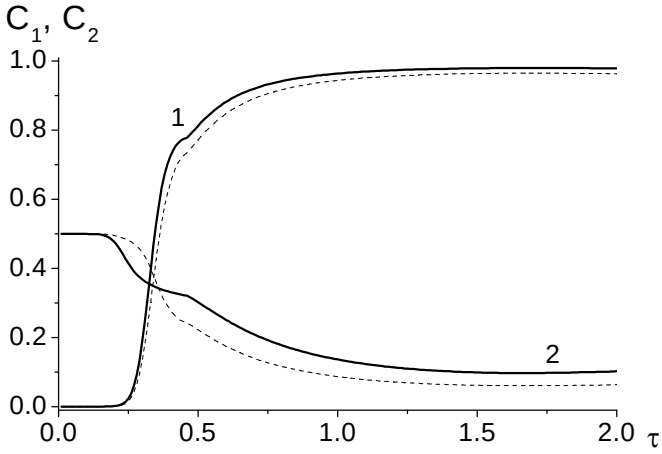

Рис. 15. Изменение концентрации компонента «1» (кривые 1) и компонента «2» (кривые 2) на границе раздела материалов со временем. Пунктирные кривые соответствуют диффузии без учета перекрестных потоков.

Все представленные в автореферате рисунки построены для одного импульса. Изменение параметров электроннолучевой обработки – числа импульсов и частоты электронной бомбардировки – в условиях эксперимента позволяют контролировать позволяют контролировать глубину прогрева, а соответственно и диффузии. В расчетах получено, что увеличение числа импульсов ведет к ускорению диффузии. Характер изменения коэффициентов диффузии контролируется и температурой. Подробно результаты представлены в диссертации и публикациях автора [1 – 12].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. На основе феноменологической термодинамики необратимых процессов развит подход к описанию неизотермической многокомпонентной диффузии с учетом активации, плавления, напряженно-деформированного состояния и перекрестных эффектов. На основе подхода сформулированы частные модели неравновесной диффузии в условиях ЭЛО.

2. Разработаны алгоритмы для численной реализации связанных моделей, учитывающие разномасштабность процессов тепломассопереноса в условиях ЭЛО и особенности нелинейных уравнений диффузии, включающих в себя вклад от указанных неравновесных явлений.

3. Проведено подробное параметрическое исследование частных задач с целью выявления определяющих параметров и режимов обработки. Дана оценка всем параметрам, присутствующим в частных моделях

4. Выявлено, что ускорение диффузии в приповерхностной зоне при ЭЛО в существенной степени связано с неравновесной активацией поверхностного слоя, с влиянием внутренних напряжений и деформаций на массоперенос, что, в конечном счете, определяет ширину диффузионной зоны и величину остаточных напряжений и деформаций в материале.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Князева А.Г. Моделирование неравновесной диффузии, сопровождаемой внутренними напряжениями / А.Г. Князева, С.Г. Псахье // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, спец. выпуск. – С.41 – 44.

2. Князева А.Г. Диффузия элементов в активированном поверхностном слое / А.Г. Князева, С.Г. Псахье // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 49 – 54.

3. Де Гроот С. Неравновесная термодинамика : пер. с англ. / С. де Гроот, П. Мазур. – М. : Мир, 1964. – 456 с.

4. Боли Б. Теория температурных напряжений / Б. Боли, Д. Уэйнер. – М. : Мир, 1964. – 518 с.

5. Князева А.Г. Термодинамика активированного состояния материалов / А.Г. Князева, С.Г. Псахье // ПМТФ. – 2009. – Т. 50, № 1. – С. 141 – 152.

6. Mehrer H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes / H. Mehrer. – Berlin : Springer, 2007. – 654 p.

7. Пасконов В.М. Численное моделирование процессов тепло - и массопереноса / В.М. Пасконов, В.И. Полежаев, Л.А. Чудов. – М. : Наука, 1984. – 288 с.

8. Лотков А.И. Сплавы на основе никелида титана: ионно-лучевая, плазменная и химическая модификация поверхности / А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, В.Н. Гришков // ФММ. – 2005. – Т. 99, № 5. – С. 66 – 78.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Тян А.В. Нелинейные эффекты в поверхностном слое никелида титана в условиях его неравновесной активации импульсным электронным пучком / А.В. Тян, А.Г. Князева, С.Г. Псахье // Известия ВУЗов. Физика. – 2007. – № 3. – С. 8 – 16.

2. Князева А.Г. Влияние поверхностной активации и внутренних механических напряжений на диффузию атомов кислорода при электронно-лучевой обработке TiNi-сплавов / А.Г. Князева, **А.В. Тян** // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т. 13, № 1. – С. 95 – 106.

3. Князева А.Г. Численное моделирование электронно-лучевой обработки материалов с учетом поверхностной активации и внутренних механических напряжений / А.Г. Князева, **А.В. Тян** // Вычислительные технологии. – 2010. – Т. 15, № 3. – С. 82 – 98.

Публикации в других научных изданиях

4. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / А.И. Лотков, С.Г. Псахье, А.Г. Князева, Н.Н. Коваль, **А.В. Тян** [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.

5. Тян А.В. Неизотермическая модель модификации поверхности сплава электронным пучком / А.В. Тян // Физика и химия наноматериалов : сборник материалов Международной школы-конференции молодых ученых (13-16 декабря 2005 г.) – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2005. – С. 461 – 464.

6. Тян А.В. Неизотермическая модель модификации поверхности сплава электронным пучком с учетом неравновесной диффузии адсорбированного кислорода / А.В. Тян, А.Г. Князева // Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии : материалы третьей Всероссийской конференции молодых ученых (3 – 6 марта 2006 г.) – Томск : Изд-во ИОА СО РАН, 2006. – С. 138 – 141.

7. Тян А.В. Модель модификации поверхности титана импульсным электронным потоком с учетом неравновесной активации и плавления / А.В. Тян, А.Г. Князева // Тезисы докладов международной конференции по физической мезомеханике, компьютер-

ному конструированию и разработке новых материалов (19 – 22 сентября 2006 г.) – Томск : Изд-во ИФПМ СО РАН, 2006. – С. 218 – 219.

8. Князева А.Г. Неравновесные эффекты в поверхностных слоях материалов при их модификации электронными пучками / А.Г. Князева, **А.В. Тян** // Физика и химия высокоэнергетических систем : сборник материалов V Всероссийской конференции молодых ученых (22–25 апреля 2009 г.). – Томск : ТМЛ-Пресс, 2009. – С. 317 – 321.

9. Tyan A.V. Numerical simulation of surface treatment of alloys by a pulse electron beam under non-equlibrium activation and internal stresses / A.V. Tyan, A.G. Knyazeva // Advanced problems in mechanics : proceedings of the XXXVII Summer School-Conference (APM 2009) (St. Petersburg, Repino, June 30 – July 5, 2009). – St. Petersburg, 2009. – P. 86 – 87.

10. Князева А.Г. Учет внутренних механических напряжений и неравновесной активации сплавов при их модификации электронным пучком / А.Г. Князева, **А.В. Тян** // Тезисы докладов международной конференции по химической и радиационной физике 25 – 29 августа 2009 г., Москва, Россия. – С. 150 – 151.

11. Тян А.В. Электронно-лучевая обработка поверхностей сплавов в условиях их неравновесной активации с учетом напряженно-деформированного состояния / А.В. Тян, А.Г. Князева // Тезисы докладов международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов, 7 – 11 сентября 2009 г., Томск. – Томск : Изд-во ИФПМ СО РАН, 2009. – С. 372 – 373.

12. Князева А.Г. Численное моделирование трехкомпонентной диффузии в двухслойном материале с учетом внутренних механических напряжений при электронно-лучевом воздействии / А.Г. Князева, **А.В. Тян** // Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике : тезисы докладов VII международной конференции. Новосибирск, 23–27 августа 2010 г. – Новосибирск : Изд-во ИГиЛ СО РАН, 2010. – С. 215.