

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс  
«Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии»

**Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В.  
Пирожникова О.Э., Грязнов М.Ю.,  
Лопатин Ю.Г., Смирнова Е.С.**

## **ФИЗИКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(Учебное пособие)

Мероприятие 1.2 Совершенствование образовательных технологий,  
укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: «Физика металлов и сплавов», «Проблемы  
современного материаловедения»

Специальности, направления: «Физика»

ННГУ, 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Этот текст посвящен описанию структуры и физико-механических свойств нано- и микрокристаллических (НМК) материалов, полученных методом равноканального углового прессования (РКУП).

Литература, посвященная этой проблеме, в последние годы стала весьма обширной, число публикаций нарастает лавинообразно и в небольшой по объему работе невозможен сколько-нибудь исчерпывающий обзор всех или даже последних работ. Мы и не ставили перед собой задачу создать такой обзор. Гораздо важнее, мы полагаем, предложить вниманию читателя более или менее целостный взгляд на проблему НМК-РКУП материалов, описать общий подход к рассмотрению разнообразных задач, возникающих при изучении структуры и свойств таких материалов, и предложить эффективные методы (способы) решения таких задач.

Текст представляет собой краткое описание основных результатов полученных группой отдела «Физики металлов» НИФТИ ННГУ в последние несколько лет. Главным образом здесь описаны результаты теоретических исследований и представлены новые модели, разработанные для описания НМК материалов. Для обоснования наиболее важных выводов, мы использовали, в первую очередь, свои собственные экспериментальные исследования. В тех случаях, когда их оказывалось недостаточно, мы опирались на результаты исследований наших коллег (и в этом смысле – и только в этом – в работе присутствует и элемент обзора).

Чтобы сохранить объем пособия в разумных объемах, мы должны были принять много тяжелых решений о том, что не включать в текст.

В книгу практически не вошли «простые» вопросы, касающиеся общего описания НМК-РКУП материалов. Предполагается, что читатель уже имел возможность познакомиться с проблемой хотя бы в общих чертах. Мы не стали уделять заметного внимания и обсуждению очевидных изменений структуры и свойств, типичных для материалов, подвергнутых большим пластическим деформациям. Основной акцент был сделан на описании фундаментальных основ физики пластической деформации и теории эволюции структуры, а также рассмотрению особых свойств НМК-РКУП материалов.

Пособие состоит из двух основных разделов

Первый раздел посвящен описанию теоретического базиса, лежащего в основе анализа физико-механических свойств НМК материалов. В этом разделе рассмотрены подходы к описанию дефектов структуры НМК материалов и основное внимание уделено описанию теории неравновесных границ зерен, которая дает ключ к пониманию специфики поведения НМК материалов.

Во втором разделе рассмотрены вопросы эволюции структуры НМК материалов при интенсивной пластической деформации и нагреве. Описаны процессы возврата и рекристаллизации в металлах, описана специфика предельного измельчения зеренной структуры при РКУП. Специальный блок второго раздела посвящен также анализу механических свойств НМК материалов. Рассмотрены особенности сверхпластического поведения НМК материалов, а также проблемы их прочности и пластичности при комнатной температуре.

## ВВЕДЕНИЕ

Главная задача настоящего Введения конкретизировать объект, предмет и метод нашего исследования.

Говоря кратко, объект исследования – металлические материалы, полученные методом равноканального углового прессования (РКУП). Предмет изучения – их структура и свойства. Методы – теоретические методы теории дефектов решетки и традиционные экспериментальные методы анализа структуры и свойств.

Остановимся подробнее на описании объекта исследований.

Как принято в работах по Materials Science новый объект изучения должен быть рассмотрен в единстве и взаимодействии четырех основных аспектов: *технологии* его получения, результатов исследования *структуры*, результатов изучения *свойств* и *моделирования* основных процессов: процессов технологии, эволюции структуры и связи свойств со структурой.

Начнем наше описание с рассмотрения вопроса о структуре и ее связи с технологией.

Технология РКУП являясь универсальной технологией обработки металлов давлением, представляет весьма широкие возможности для управления параметрами и режимами деформации – и, соответственно, структурой материалов [1]. Изменяя уровень деформации за цикл, скорость и температуру деформации, а также варьируя число циклов и режимы кантовок можно управлять зеренной и дислокационной структурой, а также морфологической и кристаллографической текстурой материала [1, 2]. Описать даже в общих чертах все возможное многообразие структур, которое можно получить с помощью РКУП не представляется возможным. В настоящей работе в качестве объекта исследования мы выбрали один из типов получаемых методом РКУП материалов – материалы с нано- и микрокристаллической (НМК) структурой, которые далее мы будем называть НМК-РКУП материалы или, для краткости, – НМК материалы. Это понятие также нуждается в разъяснении.

Характерный размер структурных элементов НМК материалов составляет ~100 нм и лежит обычно в интервале от 50 нм до 1000 нм. (см. рис.1). Смежные области на шкале размеров структурных элементов занимают справа – микрокристаллические (МК) материалы, имеющие характерный размер зерен ~10 мкм, и слева – нанокристаллические (НК) материалы с характерным размером зерен менее 100 нм [2-8].

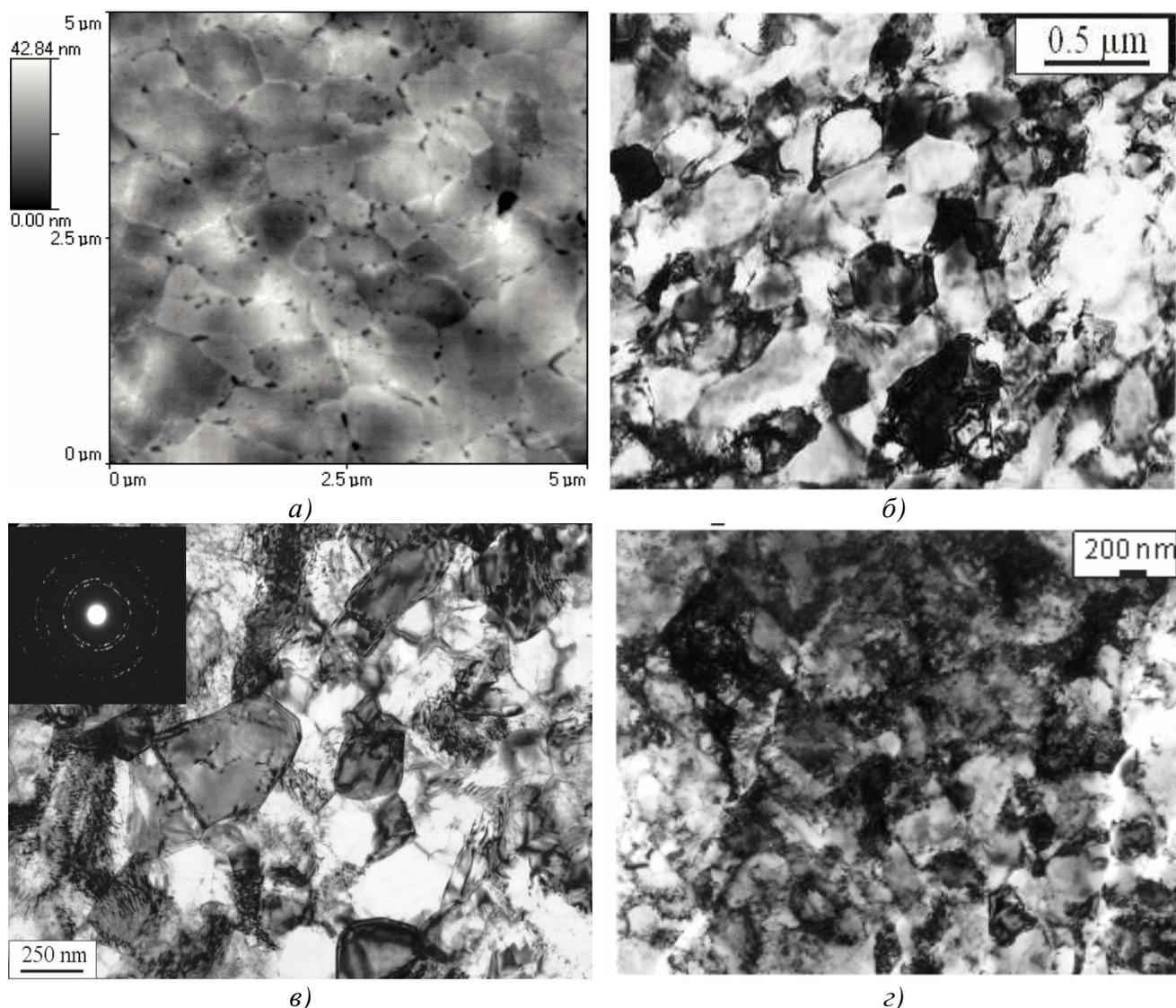


Рис. 1. Микроструктура материалов после РКУП: а) Al-4.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr, 6 циклов, T=200°C, V<sub>c</sub> (атомно-силовая микроскопия), б) никель, 8 циклов, 20 °C (ПЭМ); в) титан, 8 циклов, T=400°C, V<sub>c</sub> (ПЭМ); г) медь, 12 циклов, T=20° C, V<sub>c</sub> (ПЭМ)

Однако для строгого определения структурного состояния интересующих нас НМК материалов указать только на субмикронный размер их структурных элементов недостаточно. Получить такой размер элементов структуры можно и не используя РКУП. Однако другие способы, как правило, позволяют создать структуру, которую правильнее называть не микрокристаллической, а микрофрагментированной – поскольку структурным элементом такой структуры являются *фрагменты*, разориентированные друг относительно друга на небольшие углы. Для создания микрозеренной - микрокристаллической структуры, с большой разориентацией структурных элементов, нужны очень высокие степени однородной деформации, которые позволяет обеспечить именно РКУП. Для этого необходимо провести, как правило, несколько циклов РКУП в оптимальных температурно-скоростных условиях. (При неоптимальных условиях

деформирования или недостаточном уровне деформации, при РКУП также может формироваться микрофрагментированная, а не микрозеренная структура – хотя размер элементов структуры и в том, и в другом случае будет подобен.)

Это означает, что при описании структуры материалов полученных методом РКУП кроме размера фрагментов, необходимо указывать спектр разориентировок границ зерен [9, 10].

Примечание: (Исследованию спектров разориентировок границ зерен в НМК материалах в настоящее время после распространения методики EBSD посвящено большое количество работ [11-53]. Показано, что доля большеугловых границ (и угол их разориентировки) в алюминиевых [11-20, 22-24, 26, 32-33, 35-37, 40, 42] и магниевых [21, 30, 31, 34, 45] сплавах, а также в различных металлах (в меди [28, 37, 38, 48, 53], никеле [25, 46, 50, 52], ванадии [29] и др.) монотонно возрастает с увеличением степени деформации (числа циклов РКУП), и достигает в оптимальных режимах 80-85% от общей доли границ материала.)

В настоящей работе мы сосредоточимся на изучении материалов со спектром разориентировок, в котором доминируют большеугловые (БУГ) границы зерен, т.е. не микрофрагментированных, а на изучении нано- и микрозеренных материалов – нано- и микрокристаллических (НМК) материалах в нашей терминологии.

Количественным критерием близости материалов с субмикронной размером зерна к НМК материалам может выступать близость спектра разориентировок к спектру хаотически разориентированного ансамбля [9]. При их соответствии – можно говорить о полученном методом РКУП «настоящем» поликристаллическом материале.

Принципиальное значение доминирования БУГ в спектре разориентировок границ зерен связано с исключительной ролью, которую они играют в формировании уникальных свойств НМК материалов. Как будет показано ниже особое свойство БУГ (в отличие от малоугловых границ) – их способность переходить в неравновесное состояние во время РКУП и сохранять это состояние в течение определенного времени после деформации, является причиной многих – если не всех – особых физико-механических свойств НМК материалов.

При описании структуры НМК материалов необходимо обратить внимание и на особое состояние других дефектов решетки – вакансий и дислокаций. Хотя, в отличие от неравновесных границ зерен, роль этих дефектов в формировании свойств не является определяющей, в их поведении здесь наблюдается целый ряд особенностей.

Если начать с точечных дефектов, то прежде всего необходимо отметить исключительно высокую концентрацию неравновесных вакансий после РКУП. Иногда

уровень их концентрации достигает  $C_v=10^{-4}$  [11, 12]. Заметим, что эти неравновесные вакансии быстро отжигаются при длительной выдержке или при повышении температуры и их вклад в изменения свойств НМК материалов, как правило, незначителен.

Интересные особенности наблюдаются и в дислокационной подсистеме НМК материалов. Во первых, это очень высокая плотность дислокаций, уровень которой  $\sim 10^{15}$  м<sup>-2</sup>, что на два порядка выше обычной [2, 8]. Во-вторых, в силу малого размера зерна в НМК материалах имеются трудности в работе обычных внутризеренных источников дислокаций. Основным механизмом генерации (зарождения) дислокаций в НМК материалах является их генерация с границ зерен. Это может приводить к возникновению особых мезоструктурных областей – «областей нулевого заряда», размер которых превышает размер зерен (в отличие от обычных материалов, где область нулевого заряда, как правило, равна размеру зерен).

В-третьих, несмотря на большую плотность дислокаций, в силу малого размера зерен в теле зерен содержится очень мало дислокаций и во время РКУП они не образуют в решетке сложных ансамблей и скоплений и двигаются через зерна достаточно свободно.

И, наконец, главное: не только генерация дислокаций, но и кинетика движения дислокаций в зернах и их «исчезновение» необходимое для обеспечения аккомодации деформации, определяется взаимодействием дислокаций с границами зерен [13]. Именно этот процесс является ключевым в понимании особенностей деформационного поведения НМК материалов.

Известно, что рассмотрение подсистем дефектов решетки невозможно без учета процессов их взаимодействия. При описании этого взаимодействия очень важно выделить основную подсистему дефектов, которая в заданных условиях играет определяющую роль в поведении материала. Как правило, несмотря на всю условность такого подхода, это «выделение» возможно и очень полезно. (Примером такого подхода являются, например, карты механизмов деформации Эшби [65], где в осях «напряжение - температура» выделены области, в каждой из которых деформационное поведение контролируется определенным типом дефектов: в области диффузионной ползучести – вакансиями, в области степенной ползучести – дислокациями и т.д., и анализ поведения соответствующего типа дефектов помещен в центр внимания.)

Как будет показано ниже, в случае НМК материалов вклады в деформационное поведение и эволюцию структуры вносят все типы дефектов, однако определяющую роль играют неравновесные границы зерен. В описании особенностей поведения неравновесных границ зерен и их взаимодействия с решеточными дислокациями [66] лежит ключ к пониманию структуры и свойств НМК материалов.

Итак, *объект* нашего исследования с точки зрения структуры может быть определен следующим образом: материалы с *однородной* нано- и микрозеренной структурой со спектром разориентировок, в котором доминируют большеугловые границы зерен, которые (для обеспечения особых физико-механических свойств материала) находятся в неравновесном состоянии.

В приведенном определении присутствует еще один структурный параметр – однородность структуры, который нуждается в специальном обсуждении.

Очевидно, что всерьез говорить о практическом использовании материала можно только в случае, если структура материала одинакова (однородна) во всем сечении заготовки. Это обеспечивается при реализации в условиях РКУП деформации простого сдвига. Однако, к сожалению, в целом ряде работ, опубликованных в последнее время, пишут о существенной неоднородности структуры материалов подвергнутых РКУ-деформации [14, 15]. По нашему мнению это связано с тем, что такие работы имеют отношение к РКУП лишь по названию, а не по сути. С легкой руки неопитов РКУП, распространилось мнение, что суть РКУП состоит в продавливании заготовки через два пересекающихся канала одинакового сечения [16]. Полученные таким образом материалы, очевидно, неоднородны и в них, как правило, не удастся реализовать необходимые высокие свойства. Такое определение и понимание РКУП, конечно, недостаточно. В этом определении опущены ключевые слова которые составляют суть процесса – продавливание ... при котором обеспечена однородная деформация простого сдвига. Необходимость обеспечения этого условия делает процесс РКУП нетривиальным и требующим для своей реализации и специальных технических решений, и развитых методов расчета режимов и параметров процесса.

Итак, *объект* наших исследований с точки зрения технологии его получения может быть определен следующим образом - это материалы, подвергнутые однородным большим (*severe*) деформациям в условиях простого сдвига.

Другой важный вопрос, относящийся к определению объекта исследований с точки зрения технологии, - это вопрос о числе циклов РКУП. Этот вопрос, очевидно, может быть сведен к вопросу о том, какая величина деформации простого сдвига должна быть достигнута, чтобы создать НМК-РКУП структуру, обладающую заданными свойствами. Таким образом, определяя число циклов РКУП необходимо понять, для обеспечения какого свойства мы формируем структуру.

Например, для обеспечения высоких сверхпластических свойств необходимо создать материал с максимально высокой долей БУГ, поскольку только в таких границах зерен может осуществляться зернограничное проскальзывание (ЗГП). Для создания таких

границ обычно необходимо провести несколько циклов РКУП (это число циклов зависит от природы материала, температуры РКУ-деформации, ее скорости и величины деформации за цикл) [9, 10, 17]. Высокая доля БУГ необходима и для обеспечения одновременного повышения прочности и пластичности НМК материалов [18, 19].

В то же время при создании РКУП-материалов с высокой устойчивостью к ползучести, для препятствования развитию диффузионной ползучести Кобла, необходимо создавать структуру с высоким содержанием (долей) малоугловых границ.

В более сложных случаях, в сплавах, с помощью варьирования температурных и скоростных режимов РКУП может быть обеспечен более тонкий дизайн границ зерен, позволяющий управлять, например, усталостными свойствами НМК материалов.

Это означает, что для каждого типа задач – для создания и обеспечения необходимого уровня заданных свойств – необходимо определить свой режим РКУП и свой режим последующей термообработки.

Понимание этого аспекта позволяет перейти к вопросу об определении НМК материалов с точки зрения их свойств.

Анализируя свойства, мы будем рассматривать только принципиально важные для понимания природы РКУП-материалов экспериментальные результаты - только те, которые не являются очевидными и которые мы далее условно будем называть «эффектами».

Под «эффектом» здесь понимается нелинейное поведение (изменение) какого-либо параметра, характеризующего физическое свойство, при линейном изменении параметров структуры или параметров внешних условий.

Введем простую классификацию различных физических эффектов, которые могут проявляться в НМК материалах.

1) *«Пороговые размерные эффекты»* - эффекты, которые наблюдаются только при достижении определенного малого размера структурных элементов, сопоставимого с характерным значением масштаба какого-либо процесса переноса [3, 6, 7]. К таким эффектам можно отнести, например, эффект размерного квантования в полупроводниковых структурах, наблюдаемого при достижении определенного – нанометрового - размера структурных элементов. Пороговые эффекты в НМК материалах полученных методом РКУП не наблюдаются.

2) *«Эффекты сдвига»*. К таким эффектам могут быть отнесены изменения («сдвиги») типичных значений структурно-чувствительных параметров, характеризующих физические свойства (магнитные, электрические, тепловые и упругие свойства) в результате изменения структуры после РКУП. При анализе этих явлений в НМК

материалах необходимо учитывать, что, как правило, они не являются результатом только изменения размера зерна, а являются следствием изменения общего уровня дефектности после РКУ-деформации: повышения плотности решеточных дислокаций и повышения концентрации вакансий. Иногда роль (вклад) каждого типа дефектов трудно выделить точно, т.к. их влияние бывает сложно «переплетено». При анализе данных, описываемых как «эффект сдвига» в НМК материалах, полезно сравнить их с данными для сильнодеформированных металлов, полученных традиционными методами.

Обычно об «эффектах сдвига» говорят, описывая изменения *физических свойств* материалов после РКУП. Обсудим это подробнее.

*Магнитные свойства.* В работах [16, 20] было описано изменение – «сдвиг» - температуры Кюри на  $36^\circ$  (т.е. примерно на ~6%) и «сдвиг» величины намагниченности насыщения (более чем на 30%) в НМК никеле и железе. Кроме авторов указанных работ более никто и никогда не фиксировал подобные «сдвиги». Мы провели серию специальных измерений на аналогичных образцах Ni и Fe и не обнаружили никаких изменений этих параметров. По нашему мнению обнаруженные в работах [16, 20] «эффекты» являются результатом недостаточной тщательности в постановке экспериментов (см. также [21]).

Заметим, что эффект изменения температуры Кюри трудно было и ожидать, поскольку фазовые переходы второго рода связаны с перестройками в электронной подсистеме. Такие перестройки весьма вероятны в ядрах дислокаций и в границах зерен, но доля находящегося в них материала в НМК структурах очень незначительна и не может оказать заметного влияния на результаты измерений магнитных свойств. Заметим также, что при нагреве до температуры Кюри ( $400^\circ\text{C}$  для никеля, например) вследствие интенсивного возврата дефектной структуры, плотность дислокаций «возвращается» к обычному уровню, размер зерна значительно растет и перестает быть субмикронным [2, 8, 16]. Таким образом исчезает всякая разумная причина (при любых смелых предположениях о роли дефектов) для изменения температуры Кюри.

В ряде работ [8, 16, 22] зафиксирован другой «сдвиг» - повышение после РКУП в 2-4 раза коэрцитивной силы. На рис.2 приведены результаты наших измерений изменений коэрцитивной силы НМК железа ( $N=8$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $V_c$ ) и никеля ( $N=8$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $V_c$ ) при отжиге.

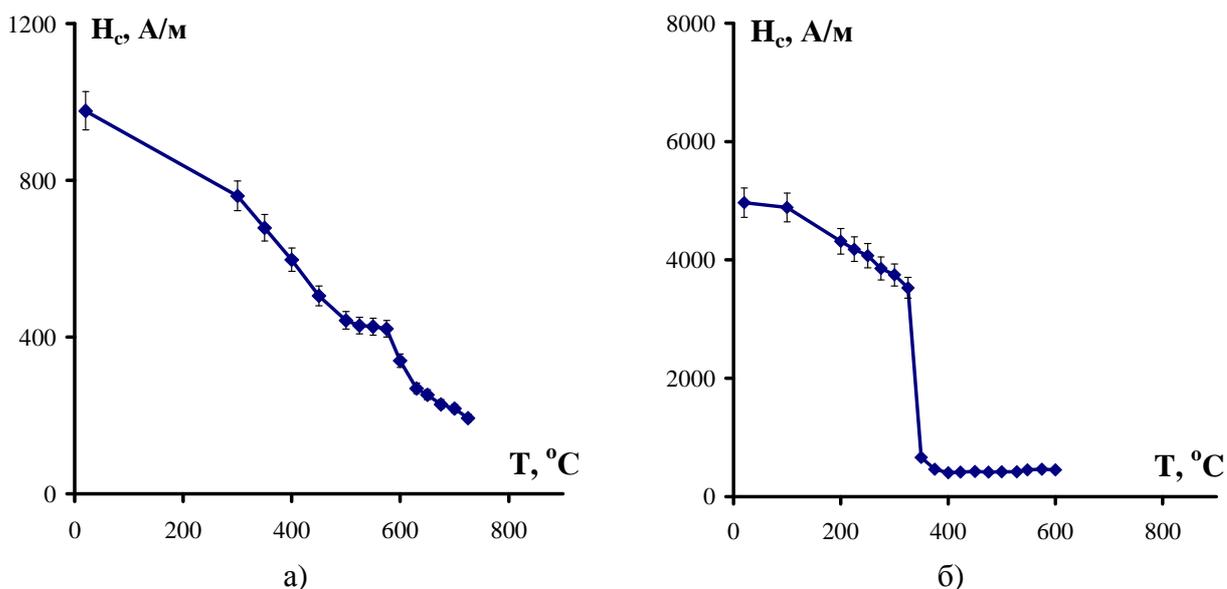


Рис.2 Зависимость коэрцитивной силы НМК железа ( $N=8$ ,  $T=20$  °С,  $B_c$ ) (а) и НМК никеля ( $N=8$ ,  $T=20$  °С,  $B_c$ ) (б) от температуры 30-минутного отжига (Измерения при комнатной температуре).

«Сдвиг» коэрцитивной силы в несколько раз по сравнению с недеформированным состоянием, а также интенсивный возврат величины коэрцитивной силы при отжиге, являются достаточно типичным для сильнодеформированных структур [23, 24] и не являются специфическим эффектом, связанным именно с РКУ-деформацией и с созданием НМК структуры.

*Электрическое сопротивление.* Известно, что длина свободного пробега электронов в металлических материалах, как правило, не превышает нескольких нанометров [25, 26]. Эта величина существенно меньше характерного размера структурных элементов НМК материалов (~100 нм). Это означает, что фундаментальные электрические свойства материалов не могут измениться после РКУП.

В экспериментах часто наблюдается заметное повышение («сдвиг») электросопротивления, которое иногда достигает десяти процентов при комнатной температуре. Это связано с тем, что большая плотность дефектов решетки в НМК материалах влияет на электропроводность. Масштаб изменений электропроводности, связанный с дефектами решетки, легко оценить, используя табличные величины удельного сопротивления дефектов решетки. Для меди, например, удельное сопротивление дефектов равно соответственно: вакансий  $\Delta\rho=2\cdot 10^{-8}$  Ом·м на 1% вакансий, дислокаций  $\Delta\rho=2.8\cdot 10^{-19}$  Ом·см<sup>3</sup> и границ зерен  $\Delta\rho\sim 4\cdot 10^{-12}$  Ом·см<sup>2</sup> [26, 27].

При предельных значениях концентрации дефектов в НМК меди: размере зерен  $d\sim 200$  нм, плотности дислокаций  $\rho_v\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup> и концентрации вакансий  $C_v=10^{-4}$ , связанное с

дефектами повышение электросопротивления при комнатной температуре достигает  $\sim 2.5 \cdot 10^{-9}$  Ом·см, что составляет примерно 10% от стандартной величины. При этом относительные вклады различных дефектов решетки в это изменение таковы: вклад границ зерен  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  Ом·м, вклад дислокаций -  $2.3 \cdot 10^{-10}$  Ом·м, вклад вакансий около  $2 \cdot 10^{-10}$  Ом·м.

Из оценок следует, что основную роль в экспериментально измеряемом «сдвиге» электросопротивления в НМК материалах играют границы зерен.

Из оценок следует также, что наблюдаемый в экспериментах [2, 16, 28] эффект «сдвига» уровня электросопротивления после РКУ-деформации тривиально описывается в рамках традиционных представлений о влиянии дефектов на электропроводность металла и не является специфическим свойством РКУП-материалов.

*Тепловые свойства.* Тепловые свойства НМК материалов обычно изучают методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSK) [2, 8, 16, 29]. Масштаб тепловыделения при нагреве НМК материалов с исходным размером зерна  $\sim 0.1 \div 0.2$  мкм находится на уровне  $\sim 1$  Дж/г [30]. Это довольно высокое значение и также можно говорить о некотором «сдвиге». В соответствии с классическими представлениями [31] тепловыделение при нагреве связано с возвратом дефектной структуры. Вклады различных типов дефектов в тепловыделение, вычисляются на основе стандартных оценок энергии отдельных дефектов. Известно, что энергия единицы длины решеточной дислокации составляет  $\sim Gb^2/4\pi(1-\nu)\ln(R/r_0)$  [32], энергия единицы площади границы зерна равна  $\gamma_b \sim Gb/24$  [33]. Используя эти значения и определяя из эксперимента значения структурных параметров (размер зерна и плотность дислокаций) нетрудно определить вклады в тепловыделение, связанные с каждым типом дефектов. Разность между рассчитанной величиной и экспериментально измеренным значением обычно связывают с вкладом вакансий. Приняв энергию образования вакансий равной  $\sim 10 kT_m$  [34], определяют соответствующую концентрацию вакансий. В НМК материалах она оказывается на высоком, но, в целом, разумном для сильнодеформированных структур уровне:  $C_v \sim 10^{-4}$  [11, 12]. Оценки показывают, что наблюдаемый «сдвиг» тепловыделения является тривиальным эффектом, связанным с повышенной дефектностью НМК материалов. Об этом свидетельствует и то, что вид DSK-кривых тепловыделения (и масштаб эффекта) подобен DSK-кривым, полученным для обычных сильнодеформированных структур [31, 35].

Итак, в материалах, подвергнутых РКУП, действительно наблюдаются некоторые «сдвиги» параметров, характеризующих физические свойства, по сравнению с недеформированными материалами. Однако, и это важно подчеркнуть, эти изменения являются достаточно тривиальными. Они вполне соответствуют ожидаемым и легко

рассчитываемым в рамках классических представлений - изменениям структурно-чувствительных параметров при внесении в материал дефектов. Как правило, масштаб этих изменений соответствует масштабу изменений указанных параметров в материалах, подвергнутых деформациям другими методами. Как правило, наблюдаемые «сдвиги» связаны не только с малым размером зерна НМК материалов, а также и с повышенной плотностью решеточных дислокаций и высокой концентрацией вакансий. Таким образом, упомянутые «эффекты сдвига» физических свойств в НМК материалах имеют место, но являются тривиальными. Заметим, что их изучение может помочь при решении задач об оценке плотности отдельных видов дефектов, особенно в случае комплексного применения разных методов. Далее эти эффекты – поскольку они не нуждаются в специальных объяснениях – не будут рассматриваться детально.

3) «*Резонансные эффекты*» - эффекты, возникающие в случае, когда характерное время внешнего воздействия совпадает с характерным временем процесса переноса в системе, процесса, обеспечивающего эффективную релаксацию энергии, связанную с внешним воздействием. Примером такого типа эффекта в обычных материалах является появление пиков внутреннего трения [36, 37] при определенных частотах колебаний (при фиксированной температуре) или при определенных температурах (при заданной частоте).

«Резонансные», в описанном выше смысле, эффекты следует учитывать при решении задач о предельном измельчении зеренной структуры материалов, об оптимальном режиме сверхпластической деформации НМК материалов и в других случаях.

4) «*Размерные эффекты сложения*» наблюдаются в НМК материалах в случае, когда изучаемый процесс зависит от нескольких параметров, которые, в свою очередь, по-разному зависят от размера зерна  $d$ . В случае, когда изменение  $d$  приводит к разнонаправленным изменениям параметров – возможна ситуация, когда при определенном  $d^*$  возникает максимум или минимум на зависимости параметров процесса от размера зерна. Пример такого эффекта – поведение НМК материалов при деформации в режиме сверхпластичности.

Этот эффект, схематически показанный на рис. 4, проявляется в том, что максимум пластичности наблюдается не в металлах с меньшим размером зерна – как это следует из традиционных представлений о механизмах сверхпластичности [40-42], а в материалах с «промежуточным» размером зерна  $d$ , лежащим вблизи  $\sim 1$  мкм [43-46] (см. рис.3).

Этот результат необъясним в рамках классической теории сверхпластичности [42] и обусловлен особенностями поведения неравновесных границ зерен при сверхпластической деформации НМК материалов.

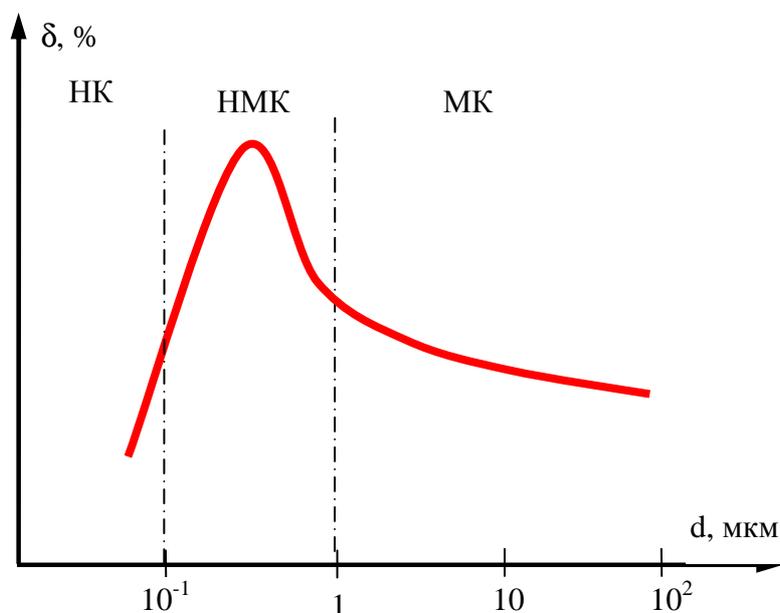


Рис. 3 Характерный вид зависимости удлинения до разрушения ( $\delta$ ) сверхпластических материалов от размера зерна  $d$ . (Схема).

Другой пример «эффекта сложения» состоит в удивительном свойстве некоторых НМК материалов в условиях растяжения при комнатных температурах одновременно обнаруживать и существенное повышение прочности и повышение пластичности [18, 19, 47-49]. В обычных материалах повышение прочности, как правило, приводит к снижению пластичности [2], а в некоторых НМК материалах – причем именно в интервале размеров зерен 0.5-1 мкм - наблюдается поведение, схематически показанное на рис. 4. Для иллюстрации этого эффекта мы использовали диаграмму для параметра  $A$ , равного произведению  $A = \sigma_b \epsilon_m$  [50]. На диаграмме (см. рис. 4) эффект проявляется в существенном увеличении параметра  $A$  в области субмикронных зерен.

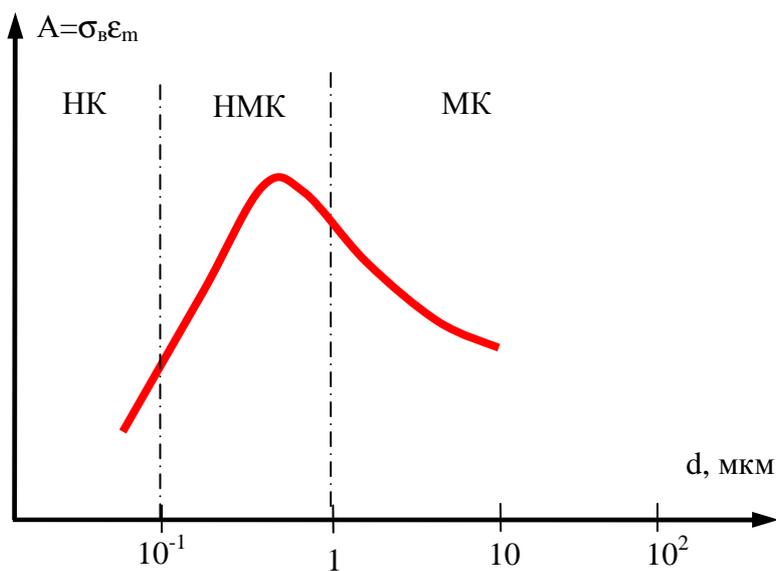


Рис. 4 Эффект одновременного повышения прочности и пластичности в НМК материалах в условиях растяжения при комнатных температурах. (Схема).

Третий пример, весьма широко обсуждаемый в литературе [51-62], связан с поведением предела текучести НМК материалов. В соответствии с общепринятой моделью предел текучести связан с размером зерна соотношением Холла-Петча  $\sigma_T = \sigma_0 + K/d^{1/2}$ , и, следовательно, уменьшение размера зерна  $d$  должно приводить к повышению предела текучести  $\sigma_T$  [51-55]. Однако в области НМК материалов этот закон перестает выполняться. В некоторых случаях наблюдается слабая зависимость  $\sigma_T$  от  $d$  [56-58, 61], а в других случаях наблюдается обратная зависимость: чем меньше  $d$ , тем меньше  $\sigma_T$  [59-62].

Как видно из проведенного краткого анализа, НМК материалы обладают особыми свойствами и в них наблюдается целая гамма специфических эффектов. Объяснения ряда эффектов являются достаточно очевидными и масштабы изменения свойств легко рассчитываются на языке классической теории дефектов. Другие эффекты, главным образом связанные с механическими свойствами НМК материалов, оказываются весьма неожиданными. Как будет показано далее и «резонансные эффекты», и «эффекты сложения» в НМК материалах обусловлены особыми свойствами границ зерен НМК материалов. Таким образом, определяя *объект нашего исследования* - НМК материалы с точки зрения их *свойств*, можно предположить, что их специфические свойства обусловлены свойствами границ зерен, точнее – и это будет показано далее – свойствами неравновесных границ зерен.

Остановимся на этом определении чуть подробнее. Как уже отмечалось, с точки зрения характерных размеров структурных элементов НМК материалы лежат «между» микрокристаллическими (МК) материалами и нанокристаллическими (НК) материалами.

Как известно, свойства обычных материалов не слишком сильно зависят от свойств границ зерен – основные процессы в них разворачиваются внутри зерен и главным «действующим лицом» с точки зрения дефектов в таких материалах, как правило, являются дислокации и их ансамбли (конечно, за исключением широкого круга задач зернограничного разрушения при повышенных температурах [63] и др.).

Свойства наноматериалов (НК) особенно интересны, когда включаются упоминавшиеся выше пороговые размерные эффекты и происходят перестройки в электронной и атомно-кристаллической структуре материалов [3, 6-8]. Конечно, роль границ зерен в формировании свойств наноматериалов также весьма велика, но главное в них – не в свойствах границ, а в особых свойствах самой решетки. Кроме того, (как будет видно из дальнейшего анализа) в материалах с нанозерном легко создать неравновесность границ зерен, но чрезвычайно сложно её поддержать в силу высокой скорости процессов возврата в такой структуре.

Таким образом, только в НМК материалах роль неравновесных границ зерен в формировании свойств является ключевой. Это позволяет еще раз уточнить определение НМК материалов с точки зрения их свойств – это материалы, свойства которых определяются, главным образом, свойствами неравновесных границ зерен.

Определив специфику объекта и, отчасти, предмета исследования, кратко охарактеризуем его специфику с точки зрения методов его описания (моделирования).

Модели, которые мы используем для описания процессов деформирования, эволюции структуры и анализа свойств НМК материалов – это модели, написанные на языке теории дефектов.

Специфика НМК материалов с точки зрения теории дефектов состоит в том, что основные процессы контролирующие их поведение и свойства разворачиваются не в кристаллической решетке (зернах), как это происходит в обычных материалах, а на границах зерен. И основным типом дефектов в НМК материалах, определяющим характер протекания этих процессов являются не дислокации и вакансии (как в обычных материалах), а внутренние границы раздела. При этом ключевые особенности протекания зернограницных процессов обусловлены взаимодействием границ зерен с попадающими в них из решетки дислокациями и точечными дефектами. Поскольку в классической теории дефектов методы описания такого взаимодействия, а также методы описания границ, взаимодействующих с другими дефектами, развиты еще недостаточно, для моделирования этих процессов мы используем оригинальные подходы, развитые нами в теории неравновесных границ зерен [13] и вкратце описанные в первом разделе настоящего пособия.

## **РАЗДЕЛ I. ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ НМК-РКУП МАТЕРИАЛОВ.**

### **НЕРАВНОВЕСНЫЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН**

#### **1.1 Описание проблемы**

Этот важный параграф мы хотели бы начать с обширной цитаты из замечательной книги Кана «The Coming of Materials Science» [1]. В этой книге в п.5.1.2.1 Кан обсуждает принцип Пастера. «... По мере того, как материаловедение делалось в своих методах более количественным и менее наглядным, в центре его оказывалась одна особенность – власть неожиданности. Ученые тогда существенно продвигались вперед, когда то, что они наблюдали, было удивительным ... скажем, неожиданным, или, что часто ведет к тому же результату, когда наблюдение резко противоречило существующей теории. Важность этого *фактора неожиданности* восходит к Пастеру, который видел источник научной творческой способности в том, чтобы «savoir s'étonner á propos» уметь к месту удивляться... Поскольку свойство, составляющее фактор неожиданности, совершенно непредсказуемо, ученый, который сделал нетривиальный вывод, часто создает источник длительных разногласий».

Итак, для максимальной продуктивности мы должны делать акцент на неожиданных, нетривиальных результатах. Такой неожиданный результат был получен нами сначала теоретически – возник на «кончике пера». Из описанной ниже модели неравновесных границ зерен следовало, что небольшое, слабое воздействие на границы зерен, при котором ее энергия изменяется незначительно, может приводить к весьма существенным (огромным) изменениям диффузионных свойств границ зерен и, соответственно, к существенным изменениям свойств, контролируемых зернограничной диффузией, например миграционной подвижности, способности к зернограничному проскальзыванию, сегрегационной емкости и т.д. (Этот результат, очевидно, противоречит традиционным линейным моделям – ведь часто кажется, что для получения существенных изменений свойств материалов необходимо «вложить» в них много энергии, приложить большие воздействия. Обоснованию, описанию и объяснению этого неожиданного результата и посвящена настоящая глава.

Для дальнейшего понимания важно подчеркнуть, что развитие и приложение теории неравновесных границ зерен к описанию НМК материалов привело к появлению новых неожиданных результатов. Оказалось, например, что при рекристаллизации чистых НМК металлов практически неизбежен аномальный рост зерен. Оказалось, что для обеспечения высоких показателей сверхпластичности не следует добиваться предельного измельчения – материалы с микронными зернами должны показывать бóльшую

пластичность, чем материалы с более мелким зерном. Оказалось, что в НМК материалах возможно создание таких условий, что у них при комнатных температурах одновременно повышается и прочность и пластичность. Теория неравновесных границ зерен дала ключ к новому пониманию процессов происходящих во время РКУП, во время отжига НМК материалов (см. главы 4 и 6) и их деформации.

### **1.2 Концепт «Неравновесные границы зёрен»**

Первой работой, которая положила начало развитию представлений о неравновесных границах зёрен, традиционно считается работа Грабского и Корского, написанная в 1970 году [2]. В этой работе, рассматривая вопрос о действии границ зёрен в качестве стоков решеточных дислокаций при рекристаллизации, авторы высказали и экспериментально подтвердили предположение, что в результате взаимодействия с решеточными дислокациями граница меняет свою энергию и приобретает особые диффузионные свойства.

Термин «неравновесные границы зёрен» был введен в работе Памфри и Гляйтера в 1975 году [3]. Рассматривая структуру границ в неравновесных условиях, встречающихся при некоторых процессах в твердом теле, таких, например, как рекристаллизация и зернограничное проскальзывание, а также адсорбция границами вакансий и решёточных дислокаций, авторы высказали следующие утверждения:

- i) Подвижность атомов в неравновесных границах зёрен выше, чем в границах с низкоэнергетической структурой. Это означает, что их структуры различны.
- ii) Отличие в структуре зависит от сил, действующих на неравновесную границу.
- iii) Структура неравновесных границ зёрен не является аморфной.

Ядро введенного Памфри и Гляйтером функционального определения неравновесных границ зёрен осталось до настоящего времени неизменным. И сегодня понятие неравновесных границ зёрен используют для описания границ зёрен, обладающих повышенной энергией и/или обнаруживающих аномалии в кинетических (диффузионных) свойствах. В большинстве работ неравновесность границ связывают с их взаимодействием с решеточными дислокациями [4-24].

В настоящее время, понятие «неравновесные границы зёрен» весьма широко используется. В литературе встречаются его применения при описании особых свойств мигрирующих границ зёрен (при описании ускорения миграции [25-27], генерации дислокаций и точечных дефектов [5, 6, 28]), при объяснении зернограничных процессов в условиях сверхпластичности (деформационно-стимулированной диффузии [23], миграции [25], проскальзывания [29-30]), при описании аномалий в диффузионных свойствах нано-

и микрокристаллических материалов (ускоренного спекания [31], повышенной пластичности [32], низкой структурной стабильности [33-34]) и др., а также при описании процессов, происходящих при интенсивной пластической деформации [35, 36].

Несмотря на широкое использование, термин «неравновесные границы зёрен» не определён достаточно строго и однозначно. Для строгого определения понятия «неравновесная граница» необходимо решить следующие задачи. Во-первых, необходимо учесть, что всякая граница зерна, будучи дефектом кристаллической решетки и обладая повышенной свободной энергией, является, очевидно, неравновесным объектом. Следовательно, при описании границ необходимо, прежде всего, задать исходный (нулевой) уровень неравновесности и указать меру, характеризующую степень этой исходной неравновесности. Во-вторых, при описании собственно неравновесных границ, т.е. (в соответствии с определениями Грабского и Корского [2] и Памфри и Гляйтера [3]) границ с внесенными в них дефектами, следует вести отсчет от этого нулевого уровня и, используя ту же меру, указать степень «избыточной», «дополнительной» неравновесности.

В ряде работ в качестве характеристики степени неравновесности границ используется энергия границы. Равновесной границей было предложено считать границу, обладающую минимумом свободной энергии (при заданных внешних условиях) и, соответственно, неравновесной – границу, обладающую избыточной энергией [3]. Это определение опирается на известную модель Борисова, связывающую энергию границ зёрен с энергией активации зернограницной диффузии [37]. В модели Борисова постулируется подобие микромеханизмов диффузии в кристаллической решетке и в границе зерна. Отличие в их диффузионных свойствах объясняется снижением энергии активации миграции атомов в границе вследствие того, что граница обладает избыточной свободной энергией  $\gamma_b$ . Связь между параметрами зернограницной диффузии – энергией активации  $Q_b$  и предэкспонентой  $D_{b0}$  – и соответствующими параметрами объемной диффузии  $Q_v$  и  $D_{v0}$  в соответствии с [37] определяется соотношением

$$Q_b = Q_v + kT \ln(D_{v0} / D_{b0}) - 2\gamma_b b^2. \quad (1.1)$$

При таком подходе к неравновесности границ зёрен изменение диффузионных свойств границы при попадании в неё дефектов решётки объясняется увеличением ее свободной энергии (от  $\gamma_b$  до  $\gamma_b^*$ ) за счет энергии аккумулированных в ней дислокаций  $\Delta\gamma_b$ :

$$\gamma_b^* = \gamma_b + \Delta\gamma_b. \quad (1.2)$$

Подставляя (1.2) в соотношение (1.1), нетрудно получить выражение для энергии активации  $Q_b^*$  и коэффициента диффузии  $D_b^*$  в неравновесной границе:

$$Q_b^* = Q_b - \Delta\gamma b^2; D_b^* = D_b \exp(\Delta\gamma b^2 / kT). \quad (1.3)$$

(Предполагается, что предэкспоненциальные множители в коэффициентах диффузии равновесной  $D_{b0}$  и неравновесной  $D_{b0}^*$  границ равны.)

Как видно из полученного выражения, для заметного увеличения коэффициента зернограничной самодиффузии при деформации необходимо весьма существенное повышение удельной энергии границ  $\Delta\gamma_b$ : для изменения  $D_b$  на два порядка, как это часто наблюдается в опытах, при  $T=0.5T_m$  требуется увеличение свободной энергии границ на величину  $\Delta\gamma_b^* b^2$ , близкую к  $2 kT_m$  ( $T_m$  – температура плавления,  $k$  – постоянная Больцмана), что сопоставимо со свободной энергией равновесных границ при таких температурах  $\gamma_b b^2(T=0.5T_m)=2.5 \div 3 kT_m$  (см. табл. 1.1 и 1.4).

Оценим плотность дислокаций в границе  $\rho_b$ , которая могла бы обеспечить столь высокий уровень избыточной энергии  $\Delta\gamma_b^*$ . Величина  $\Delta\gamma_b$  складывается в основном из энергии ядер, попавших в границу решеточных дислокаций, и энергии их близкодействующих упругих полей:

$$\Delta\gamma_b = \rho_b G b^2 / 2\pi + \rho_b G b^2 \ln(1/\rho_0 S_0) / 2\pi, \quad (1.4)$$

где  $S_0$  – радиус ядра дислокации. Подставляя в эту формулу характерное значение параметра  $G b^3 / kT_m \cong 50$  [38], нетрудно убедиться, что для достижения указанного уровня избыточной энергии ( $\Delta\gamma_b^* b^2 \cong 2kT_m$ ) в границах зерен необходимо создать плотность дислокаций, близкую к  $\rho_b^* \cong 3 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ . Это весьма высокая плотность, по-видимому, недостижимая при обычной высокотемпературной деформации. Действительно, по оценкам, полученным в экспериментальной работе [30] характерная плотность дислокаций, формирующаяся в границах в таких условиях, не превышает  $10^7 \text{ м}^{-1}$ , что на порядок меньше необходимой. (См. также оценки [15].) Анализ показывает, что использование модели Борисова [37] для объяснения существенного ускорения зернограничной диффузии в неравновесных границах зёрен, а также для представления энергии в качестве меры неравновесности границ зёрен встречает серьезные трудности.

В ряде работ [22, 39, 40] было предложено другое определение: неравновесными было предложено считать границы, создающие дальнедействующие поля напряжений. Нетрудно убедиться, однако, что наличие дальнедействующего поля не является ни необходимым, ни достаточным условием неравновесности. Рассмотрим сначала случай, когда границы зёрен взаимодействуют с мощными потоками точечных дефектов – например, в случае действия облучения. Известно, что диффузионные свойства таких границ при определенных условиях могут существенно отличаться от обычных и для их

описания используется понятие неравновесности [6]. В то же время, поля напряжений, создаваемые такими границами, вследствие короткодействующего характера полей точечных дефектов и пор, очевидно, не будут дальнедействующими.

Рассмотрим теперь случай, когда границы зёрен взаимодействуют с дефектами, создающими дальнедействующие поля внутренних напряжений – с дислокациями. Предположим, что дислокации «вошли» в границу зерна, но в силу каких-либо причин их ядра не делокализовались в границе. (Такая ситуация может иметь место при низких температурах ( $T < 0.2T_m$ ) [41], при сильной «загрязненности» границ зёрен примесями [42], или при специальной разориентировке границ [12]). В этом случае граница будет источником дальнедействующих полей, но ее диффузионные свойства не изменятся [12, 41-42]. Еще более очевидным является отсутствие неравновесности границ в случае, когда источниками полей дальнедействующих напряжений от границы являются стыковые (локализованные вдоль стыков зёрен) дефекты: стыковые дислокации [24] или стыковые дисклинации [43, 44].

Таким образом, ни величина избыточной энергии, ни уровень упругого поля не могут выступать мерой неравновесности границ зёрен. Для её описания необходимо использовать другой подход. По нашему мнению, определение понятия неравновесности границ зёрен может быть дано с помощью понятия «свободный объем границы».

Как уже отмечалось, область границ зёрен в силу ее меньшей атомной упорядоченности обладает некоторым избыточным объемом по сравнению с идеальной кристаллической решеткой. Свободный объем границы при нуле абсолютной температуры - геометрически необходимый свободный объем – задает исходный (нулевой) уровень неравновесности границы.

Носителями свободного объема являются и другие дефекты кристаллической решетки: вакансии [45] и дислокации [46]. Поглощение этих дефектов границей при определенных условиях приводит к перераспределению свободного объема дефектов и увеличению свободного объема границы. Граница, обладающая избыточным (по отношению к геометрически необходимому) свободным объемом, образовавшимся вследствие попадания в нее других дефектов, может быть названа неравновесной. Мерой неравновесности в этом случае является величина избыточного свободного объема [46].

Как будет показано далее, энергия границ довольно слабо – линейно – зависит от величины свободного объема, в то время как её диффузионная проницаемость – зависит от свободного объема весьма сильно – экспоненциально. Учёт этого различия в степени влияния свободного объема на  $\gamma_b$  и  $D_b$  позволяет легко ответить на вопрос почему введение в границу сравнительно небольшой плотности решёточных дислокаций, при

котором не происходит существенного повышения ее свободной энергии, может привести к существенным изменениям диффузионной проницаемости границ. Можно показать, что при повышении энергии границы на 20 % коэффициент диффузии при  $T=0.5T_m$  повышается в 150 раз.

Как будет показано далее, подход к описанию неравновесности с помощью понятия свободного объёма является весьма конструктивным. На его основе с единых позиций удастся описать структуру и свойства равновесных и неравновесных границ и рассчитать их термодинамические и диффузионные параметры.

Для того, чтобы выстроить строгую теорию неравновесных границ зёрен в рамках указанного подхода, необходимо построить модель равновесных границ, в которой основным параметром характеризующим их структуру выступит свободный объём.

### **1.3 Модель равновесных границ зёрен**

#### **1.3.1 Предварительные замечания**

В последние два десятилетия в изучении структуры и свойств границ зерен достигнуты большие успехи [46-57]. Важно подчеркнуть, что основная часть экспериментальных и теоретических работ по границам зерен посвящена описанию специальных (имеющих периодическую упорядоченную структуру) границ зерен. Обычные границы, имеющие неупорядоченное строение, описаны менее полно. Как отмечает ряд авторов, «теория обычных границ находится в стадии формирования» [58]. Для описания строения обычных границ был предложен ряд моделей: модель полиэдров Бернала, дисклинационная модель Ли, модель композитной структуры (в которой сделана попытка представить структуру границы с произвольным углом разориентировки как комбинацию атомных групп, характерных для структуры соседних специальных границ), модель структурных единиц и др. [48, 57-63]. Заметим, что указанные модели описывают строение границ лишь при нуле абсолютной температуры и не допускают простого обобщения на случай произвольных температур. Во всяком случае, до настоящего времени на их основе не удалось рассчитать термодинамические параметры границ при повышенных температурах и, тем более, описать процессы зернограницной диффузии.

Рассматривая проблему описания границ в широком контексте, следует отметить, что состояние физики границ зерен отражает общее состояние физики неупорядоченных систем, в которой в настоящее время не существует достаточно общих и строгих методов описания. (Как отмечает Займан, в физике неупорядоченных систем «нет того ядра аксиом, от которого можно было бы протянуть логическую нить к любому достоверному

факту ... здесь до сих пор не удалось выявить единого математического принципа, столь же мощного, как теорема Блоха (для кристаллических систем))» [64].

В связи с этим, развитие физики границ зёрен в настоящее время осуществляется в рамках феноменологического подхода. Требования, предъявляемые к феноменологическим моделям, широко известны. В первую очередь, модель должна иметь максимально общий характер, должна быть достаточно простой и наглядной и должна допускать возможность количественного сопоставления с экспериментом. К сожалению, феноменологическая модель большеугловых границ зёрен, отвечающая этим требованиям, до настоящего времени отсутствовала. Вместе с тем, в рамках феноменологического подхода в разное время и разными авторами было высказано несколько глубоких идей, которые легли в основу описанной ниже теории границ зерен. В первую очередь – это представления об островковой структуре границ, а также предположение о возможности описания свойств границ с помощью понятия свободного объема [65, 66].

Идея об «островковом» строении границ зерен впервые была высказана Моттом в 1948 г. [65] и далее развивалась Ке и Джифкинсом [66]. В ее основе лежит аналогия между неупорядоченной структурой границ и неупорядоченной структурой расплава (жидкого металла). Так как свойства границы существенно отличаются от свойств переохлажденного расплава (ее диффузионная проницаемость существенно ниже, а вязкость существенно выше), естественно предположить, что «жидкая фаза» занимает лишь часть площади границ, и либо твердая фаза (как предположил Мотт), либо жидкая фаза (как предположил Ке), образует в границе специфические «островки». Ранние модели, построенные на основе этой идеи, оказались недостаточно конструктивными, однако, идея об «островковом» строении границ не была опровергнута.

Идея о возможности использования понятия «свободный объем» для описания границ зерен впервые была высказана Зегером и Шоттки в 1959 г. [66] и получила развитие в работах многих авторов [67-72].

Из геометрических соображений ясно, что область границы зерна, в силу ее меньшей атомной упорядоченности, обладает некоторым избыточным объемом по сравнению с идеальной кристаллической решеткой. Этот избыточный, «лишний» объем называют свободным объемом границы. Обычно понятие «свободный объем» определяется как разность объемов материала, ограниченного некоторой поверхностью, охватывающей отрезок границы и некоторое число атомов в объеме, и совершенного кристалла, содержащего то же количество атомов [72].

Привлекательность использования понятия «свободный объем» для построения теории обычных границ состоит в том, что величина свободного объема является, с одной стороны, микроскопическим параметром, отражающим структурное состояние границ зерен, а с другой стороны, – удобным феноменологическим параметром, легко выражаемым через термодинамические константы и, в принципе, определяемым экспериментальными методами.

### 1.3.2 Структура, энергия и энтропия границ зерен

#### Экспериментальные данные о свободной энергии и энтропии границ

Экспериментальные значения удельной поверхностной энергии  $\gamma_b(T)$  границ зерен в чистых металлах при температуре  $T$  помещены в табл. 1.1. Для ГЦК металлов типичные значения безразмерного параметра  $\gamma_b b^2$  при  $T=T_m$  (соответствующего энергии поверхности на площадке, равной «площади атома»  $\pi r_1^2 \sim b^2$ ) составляют примерно  $2 kT_m$ . Для ОЦК металлов эта величина несколько ниже.

Температурная зависимость энергии границ зерен и связанная с ней энтропия границ  $S_b$  исследованы еще недостаточно. В настоящее время имеются данные лишь для нескольких ГЦК металлов. Экспериментальные и расчетные значения  $S_b$  для Al, Ag и Cu помещены в табл. 1.2. Как видно из таблицы, безразмерная величина  $S_b b^2/k$  для всех указанных материалов лежит в интервале (2÷3).

#### Структура границы

Положим в основу модели идею об островковом строении границы зерен и дополним эту модель понятием свободного объема границы, а также представлениями о свойствах межфазной поверхности раздела жидкость-кристалл.

Представим структуру границы в виде смеси островков двух различных фаз (рис. 1.1). Первую фазу назовем S-фазой, вторую L-фазой. В такой модели для описания структуры границы необходимо задать атомную структуру S- и L-фаз, указать размеры и форму S- и L-островков, а также определить долю занимаемой ими площади и характер взаимного расположения островков.

Таблица 1.1 Экспериментальные значения удельной энергии границ зерен в металлах

Металл	$\gamma_b(T_b^0)$ , эрг/см <sup>2</sup>		$\Delta T_b/T_m$	$\gamma_L(T_m)$	$\gamma_b^L$	$\gamma_b b^2 / kT_m$
Ag	360 (900)	[1.19]	0.049	916	366.4	1.77
	400 (900)	[1.1]				

	450 (930)	[1.3]				
Au	360 (850)	[1.3]	0.021	1128	451.2	1.83
	<u>406 (1035)</u>	[1.19]				
Cu	<u>550 (1030)</u>	[1.19]	0.039	1325	530	1.93
	595 (1000)	[1.1]				
	600 (800)	[1.1]				
	640 (950)	[1.1]				
	860 (900)	[1.3]				
Al	405 (350)	[1.19]	0.035	865	346	2.125
	600 (-273)	[1.22]				
	625 (-273)	[1.22]				
	380	[1.23]				
	<u>335 (627)</u>	[1.23]				
Pb	210 (317)	[1.19]	0.047	451	180	1.90
	130 (300)	[1.3]				
Ni	<u>728 (1300)</u>	[1.19]	0.087	1770	708	1.90
	840	[1.23]				
	690	[1.22]				
Pt	<u>780</u>	[1.24]		1865	746	2.14
	1000	[1.23]				
V	-		-	1950	780	1.58
Nb	<u>756 (2250)</u>	[1.25]	0.08	1900	760	1.64
Zn	255	[1.19]	0.366	785	314	2.38

(Комментарий к таблице 1.1. Прежде всего следует отметить, что экспериментальные значения  $\gamma_b(T)$ , приводимые разными авторами, имеют для некоторых материалов весьма значительный разброс. Для выбора конкретного значения  $\gamma_b(T)$  необходимо ввести дополнительные предположения. Здесь мы воспользовались известным эмпирическим соотношением:

$$\gamma_b^L(T \approx T_m) = 0.4\gamma_L(T_m), \quad (1.5)$$

где  $\gamma_L(T_m)$  – энергия поверхности расплава при  $T=T_m$ . Значения  $\gamma_b^L$ , вычисленные по формуле (1.5), приведены в столбике 4. Из сравнения  $\gamma_b^L$  и  $\gamma_b(T=T_m)$  видно, что соотношение (1.5) позволяет достаточно точно оценивать значения  $\gamma_b(T=T_m)$  для большинства ГЦК металлов (исключение составляет Pb, для которого использовано

экспериментальное значение  $\gamma_b(T=300\text{ }^\circ\text{C}) = 130\text{ эрг/см}^2$  [1.3]), а также для для Nb. Это позволило предположить, что соотношение (1.5) можно использовать для оценки  $\gamma_b(T_m)$  и для других ОЦК металлов, в частности, для V, где надежные данные по  $\gamma_b(T)$  отсутствуют. Соотношение (1.5) использовано и для оценки  $\gamma_b(T=T_m)$  в ГПУ металлах. Здесь необходимо отметить, что значение  $\gamma_b(T=160\text{ }^\circ\text{C}) = 255\text{ эрг/см}^2$  для Zn, приведенное в [1.19], весьма близко к величине энергии дефекта упаковки  $\gamma_b = 250\text{ эрг/см}^2$  в этом материале и, видимо, соответствует энергии специальной границы.)

Таблица 1.2. Значения энтропии границ зерен  $S_b$

Металл	$S_b$ , эрг/см <sup>2</sup> К	$S_b b^2/k$
Al	0.2÷0.3 [79]	1.1÷1.63
	0.3 [80]	1.63
	0.289; 0.479; 382; 0.525 [81-82]	1.57; 2.6; 2.076; 2.85
Au	0.38 [83]	2.262
	0.494 [81-82]	2.94
Cu	0.433; 0.387; 0.404; 0.409; 0.371 [81-82]	2.15; 1.92; 2; 2.03; 1.94

Предположим, что L-фаза имеет неупорядоченную структуру, аналогичную структуре расплава. Для описания ее структуры используем понятие свободного объема. Предположим, что свободный объем L-фазы  $V_L^b$  равен свободному объему расплава  $\Delta V_m$ , т.е. относительной величине скачка объема, возникающего при плавлении кристалла:

$$V_L^b = \Delta V_m. \quad (1.5)$$

Предположим, что S-фаза имеет упорядоченную структуру, и ее свободный объем  $V_S^b$ , также как и объём идеальной кристаллической решётки, близок к нулю:

$$V_S^b \cong 0. \quad (1.6)$$

Допустим, что свободный объем границы  $V_b$  известен. В этом случае относительный объем  $\alpha_S$  и  $\alpha_L$ , занимаемый островками S- и L-фаз, соответственно, определяется очевидным соотношением:

$$\alpha_L = V_b / V_L^b; \quad \alpha_S = 1 - \alpha_L. \quad (1.7)$$

Заметим, что при  $V_S=0$  величина относительного свободного объема границы  $\alpha=V_b/\Delta V_m$  оказывается равной  $\alpha_L$ :

$$\alpha = \alpha_L = V_b/V_L^b = V_b/\Delta V_m. \quad (1.8)$$

Поскольку для большинства металлических материалов  $\Delta V_m \cong 5\%$ , а величина свободного объема границ обычно составляет  $V_b \cong 1-2\%$ , доля объема, занимаемая L-островками, оказывается меньше 50% (при  $V_L \cong 5\%$  и  $V_b \cong 2\%$  величина  $\alpha$  составляет 0.4). В этом случае, очевидно, именно L-фаза образует «озёра», расположенные в границе, большая часть площади которой занята S-фазой. (С этой точки зрения, правильнее было бы говорить о модели «озёр», а не о модели «островков», но мы здесь будем придерживаться традиционной терминологии введенной Моттом).

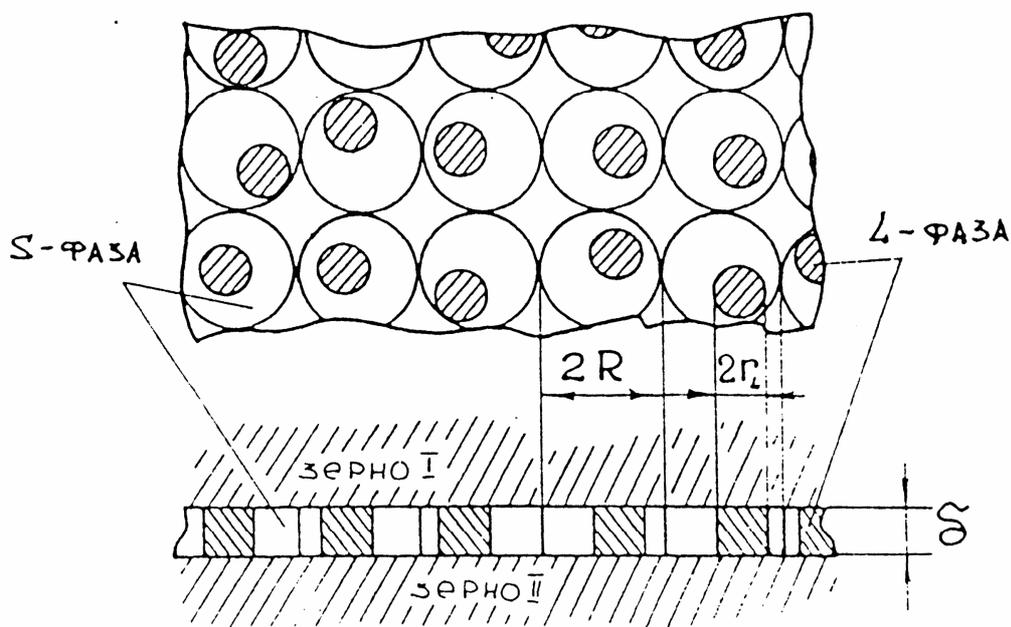


Рис. 1.1. Островковая модель структуры границы.  $R$  – радиус  $R$ -ячейки границы;  $r_L$  – радиус  $L$ -островка границы

Предположим, что островки  $L$ -фазы имеют форму цилиндров высоты  $\delta=2b$  и радиуса  $r_L$  и хаотически распределены в плоскости границы (рис. 1.1). Для описания такой структуры разобьем объем границы на цилиндрические области радиуса  $R$  и предположим, что центр  $L$ -островка может с равной вероятностью находиться в любой точке этой  $R$ -области. Поскольку относительная площадь, равная в этой геометрии относительному объёму, занимаемая островками  $L$ -фазы, определяется соотношением (1.7), величина  $R$  может быть легко выражена через значения  $V_b$  и  $\Delta V_m$  или, с учётом (1.8) через величину параметра  $\alpha$ :

$$\mathbf{R} = r_L(\Delta V_m/V_b)^{1/2} = r_L/\alpha^{1/2}. \quad (1.9)$$

### Свободная энергия границы зерна

Представим выражение для свободной энергии границы зерна  $\gamma_b$  в обычном виде:

$$\gamma_b = \gamma_b^0 - TS_b \quad (1.10)$$

Здесь  $\gamma_b$ ,  $\gamma_b^0$  и  $S_b$  – свободная энергия, энтальпия и энтропия единицы площади границы, соответственно.

Для расчета величины  $\gamma_b$  границы, имеющей описанную выше островковую структуру, вычислим вклады в свободную энергию, создаваемые островками S и L-фаз, а также поверхностями их раздела.

Рассмотрим элементарный объем границы – цилиндрическую область радиуса R и высоты  $\delta=2b$ . Эта область содержит цилиндрический островок L-фазы объема  $V_1 = \delta\pi r_L^2$ , имеющий боковую цилиндрическую поверхность с площадью  $s_1 = 2\pi r_L^2 \delta$ , разделяющую S- и L-фазы границы, а также верхнюю и нижнюю поверхности с суммарной площадью  $s_2 = 2\pi r_L^2$ , разделяющую L-фазу и твердую фазу кристаллитов (зерен), образующих границу. Кроме того, эта область содержит участок S-фазы границы площадью  $s_3 = \pi(R^2 - r_L^2)$ .

Выражение для свободной энергии участка границы площади  $s_0=\pi R^2$  имеет в этом случае вид:

$$\pi R^2 \gamma_b = s_1 \gamma_{S/L}^{(1)} + s_2 \gamma_{S/L}^{(2)} + s_3 \gamma_0 + V_1 U_1 - \pi R^2 S_b^c T. \quad (1.11)$$

Первое и второе слагаемое в (1.11) описывают вклады в энергию, обусловленные наличием поверхностей раздела L- и S-фаз (боковая поверхность цилиндра L-фазы), а также поверхности раздела L-фаза – кристаллическая фаза зерен (верхняя и нижняя поверхности цилиндра L-фазы). Величины  $\gamma_{S/L}^{(1)}$  и  $\gamma_{S/L}^{(2)}$  – энергии единицы площади этих поверхностей. Третье слагаемое в (1.11) описывает вклад в энергию границы, создаваемый поверхностной энергией S-участка границы. Величина  $\gamma_0$  – удельная поверхностная энергия S-участков. Четвертое слагаемое описывает избыточную энергию L-фазы  $U_1$ . Величина  $S_b^c$  представляет собой конфигурационную энтропию единицы площади границы, пропорциональную логарифму числа состояний (положений), которые островок L-фазы может занимать внутри этой области:

$$S_b^c b^2 / k = -(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) - \alpha \ln \alpha \quad (1.12)$$

Подставляя в выражение (1.12) указанные выше значения  $V_1$ ,  $s_1$ ,  $s_2$  и  $s_3$ , перепишем его в виде

$$\pi R^2 \gamma_b = \delta \pi r_L^2 U_1 + 2 \pi r_L^2 \gamma_{S/L}^{(1)} + 2 \delta \pi r_L^2 \gamma_{S/L}^{(2)} + \pi (R^2 - r_L^2) \gamma_0 - \pi R^2 TS_b^c \quad (1.13)$$

Разделив обе части (1.13) на  $\pi R^2$  и принимая во внимание соотношения (1.8) и (1.12), получим выражение, описывающее связь между энергией единицы площади границы  $\gamma_b$  и величиной относительного свободного объема границы  $\alpha = V_b / \Delta V_m$ :

$$\gamma_b = \alpha(\delta U_1 + 2\gamma_{S/L}^{(1)} + 2\gamma_{S/L}^{(2)} (\delta / r_L) - \gamma_0) + \gamma_0 - TS_b^c \quad (1.14)$$

Для того, чтобы перейти к количественному анализу связи  $\gamma_b$  и  $\alpha$ , необходимо ввести дополнительные предположения о величине параметров  $U_1$ ,  $\gamma_{S/L}^{(1)}$ ,  $\gamma_{S/L}^{(2)}$  и  $\gamma_0$ , входящих в уравнение (1.14). Предположим, что для оценки величин  $\gamma_{S/L}^{(1)}$  и  $\gamma_{S/L}^{(2)}$  можно использовать значение энергии поверхности раздела жидкость-кристалл  $\gamma_{S/L}$ :

$$\gamma_{S/L}^{(1)} = \gamma_{S/L}^{(2)} = \gamma_{S/L}. \quad (1.15)$$

Предположим, что величина удельной избыточной энергии островка L-фазы  $U_1$  близка к величине удельной работы образования островка расплава. В этом случае, в приближении, при котором разность изобарных теплоемкостей твердой и жидкой фаз  $\Delta C_p$  равна нулю, величину  $U_1$  можно представить в виде

$$U_1 = \lambda \rho, \quad (1.16)$$

где  $\lambda$  – скрытая теплота плавления (Дж/кг),  $\rho$  – плотность вещества. Подставляя соотношения (1.15)–(1.16) в (1.14), получим выражение для удельной поверхностной энергии границы зерна:

$$\gamma_b = \alpha \left[ \delta \lambda \rho + 2\gamma_{S/L} \left( 1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \gamma_0 \right] + \gamma_0 - TS_b^c \quad (1.17)$$

#### Температурная зависимость энергии границы зерна. Энтальпия и энтропия границы

Как видно из полученного выражения, температурная зависимость энергии границ зерен обусловлена характером температурной зависимости термодинамических параметров  $\rho$ ,  $\gamma_0$ ,  $\gamma_{S/L}$ , а также характером температурной зависимости структурного параметра  $\alpha$  – относительного свободного объема границы.

Выражение для удельной энергии поверхности жидкость-кристалл имеет обычный вид:

$$\gamma_{S/L} = \gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L}, \quad (1.18)$$

причем значение  $S_{S/L}$  весьма велико: величина  $T_m S_{S/L}$  составляет ~80% от величины  $\gamma_{S/L}^0$ .

На фоне столь существенной температурной зависимости  $\gamma_{S/L}$  зависимостями  $\rho(T)$  и  $\gamma_0(T)$  в первом приближении можно пренебречь.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии температуры на величину свободного объема границ зерен  $\alpha V_b$ . Для описания температурной зависимости  $\alpha(T) = V_b(T) / \Delta V_m$  введем понятия о структурной  $V_b^0$  и термической  $V_b^T$  составляющих свободного объема:

$$V_b(T) = V_b^0 + V_b^T \quad (1.19)$$

Структурная (геометрически необходимая) компонента свободного объема  $V_b^0$  связана с геометрическими особенностями расположения атомов в области границы и зависит, очевидно, от кристаллогеометрических параметров сопрягающихся на границе кристаллитов (зерен), их взаимной ориентации и плоскости залегания границы. Эта величина для обычных (неспециальных) границ не равна нулю при  $T=0$ .

Термическая составляющая  $V_b^T$  возникает при  $T \neq 0$  и связана, очевидно, с различием температурных зависимостей плотности материала в границе и в объеме зерна. Данные о значениях  $V_b^0$  и  $V_b^T$  в настоящее время отсутствуют, так же, как и необходимые для оценки  $V_b^T$  данные о коэффициентах температурного расширения области границы. В связи с этим, для приближенной оценки величины термической составляющей свободного объема предположим, что объемный коэффициент теплового расширения L-фазы равен объемному коэффициенту теплового расширения расплава  $\beta_L$ , а коэффициент теплового расширения S-фазы не отличается от такового для твердой фазы  $\beta_S$ . В этом случае величина  $V_b^T$  может быть оценена по формуле

$$V_b^T = \alpha_L T (\beta_L - \beta_S) = \alpha_L T \Delta \beta. \quad (1.20)$$

Подставив это выражение в (1.19) и разделив обе части выражения на  $\Delta V_m$ , с учетом соотношений (1.7) и (1.8), получим:

$$\alpha = \alpha^0 / (1 - \Delta \beta T / \Delta V_m). \quad (1.21)$$

( $\alpha^0 = V_b^0 / \Delta V_m$ ). Как известно, в большинстве металлических материалов различие коэффициентов  $\beta_L$  и  $\beta_S$  невелико и величина  $\Delta \beta$  составляет не более  $0.02 \div 0.1 \beta_S$ . Величина  $\beta_S T_m / \Delta V_m$ , как правило, лежит в интервале  $1 \div 4$ . Поэтому для грубой оценки величины  $\alpha$  можно пользоваться простым соотношением ( $\Delta \beta T / \Delta V_m \ll 1$ )

$$\alpha = \alpha^0 \left[ 1 + \frac{\Delta \beta}{\beta_S} \left( \frac{\beta_S T_m}{\Delta V_m} \right) \frac{T}{T_m} \right] \quad (1.22)$$

В таблице 1.3 приведены экспериментальные значения  $\beta_S(T_m)$ ,  $\beta_L(T_m)$ , а также значения параметра  $\Delta V_m$ . Из приведенных в ней данных видно, что  $\beta_S(T_m) \cong \beta_L(T_m)$  и в большинстве случаев второе слагаемое в скобке существенно меньше единицы и при предварительной оценке  $\alpha$  им можно пренебречь. Это означает, что в грубом

приближении температурную зависимость свободного объема можно не принимать во внимание и считать, что

$$\alpha = \alpha^0. \quad (1.23)$$

Таблица 1.3 Термодинамические, упругие и структурные константы материалов [84-87]

Металл	$\frac{\gamma_{S/L}^0 b^2}{kT_m}$ [84]	$\frac{S_{S/L} b^2}{k}$ [84]	$\frac{\lambda^* \rho \Omega}{kT_m}$ [85]	$\beta_S(T_m) \times 10$ [86]	$\beta_L(T_m) \times 10$ [86]	$\Delta V_m/V_S$ [84]	G (T=300K), ГПа [87]
Ag	0.847	0.733	1.1	1.048	1.13	3.8	30.3
Au	0.918	0.747	1.12	0.803	0.94	5	31
Cu	0.9	0.767	1.15	1.045	1.13	4.32	48.5
Al	1.158	0.92	1.38	1	0.92	6.5	24.45
Pb	0.8176	0.653	0.98	0.63	0.66	3.5	8
Ni	0.9713	0.833	1.25	1.434	1.48	4.5	71.6
Pt	1.023	0.853	1.28	1.1	-	5	59
V	0.9376	0.78	1.17	1.24	-	6	47
Nb	0.944	0.78	1.17	1	-	6	22.6
Zn	1.06	0.873	1.31		1.0	4.7	36

В этом случае выражение для  $\gamma_b$  (1.17) с учетом (1.18) и (1.23) принимает вид:

$$\gamma_b = \left[ \alpha \left( \delta \lambda \rho + 2\gamma_{S/L}^0 \left( 1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \gamma_0 \right) + \gamma_0 \right] - T \left[ 2\alpha S_{S/L} \left( 1 + \frac{\delta}{r_L} \right) + S_b^c \right] \quad (1.24)$$

Выражение в первой квадратной скобке описывает энтальпию границы  $\gamma_b^0$ , а выражение во второй – ее энтропию  $S_b$ :

$$\gamma_b^0 = \alpha \left[ \delta \lambda \rho + 2\gamma_{S/L}^0 \left( 1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \gamma_0 \right] + \gamma_0; \quad (1.25)$$

$$S_b = 2\alpha S_{S/L} \left( 1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \frac{k}{b^2} [(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha \ln \alpha]. \quad (1.26)$$

Полученные выражения для  $\gamma_b$ ,  $\gamma_b^0$  и  $S_{S/L}$  содержат лишь один не строго определенный параметр – размер островка L-фазы  $r_L$ . Предположим, что радиус островка

не превышает размеров первой координационной сферы:  $r_L=b$  и его диаметр равен в этом случае  $2r_L=\delta$ . В этом случае выражения для свободной энергии, энтальпии и энтропии границы принимают простой вид ( $\delta=2b$ ):

$$\gamma_b(T) = \alpha(\lambda\rho\delta + 6\gamma_{S/L}^0 - \gamma_0) + \gamma_0 - TS_b; \quad (1.27)$$

$$\gamma_b^0 = \alpha(\gamma\rho\delta + 6\gamma_{S/L}^0 - \gamma_0) + \gamma_0; \quad (1.28)$$

$$S_b = 6\alpha S_{S/L} + S_b^0. \quad (1.29)$$

Как видно из полученных выражений, энтальпия и энтропия границы зависят от термодинамических констант материала  $\lambda$ ,  $\gamma_{S/L}^0$ ,  $S_{S/L}$ , а также от характеристик структурного состояния границ, которое описывается с помощью двух параметров – величины (относительного) свободного объема границы  $\alpha$  и величины удельной поверхностной энергии участков S-фазы  $\gamma_0$ .

Отметим, что полученное выражение позволяет также оценить величину свободного объема границ  $\alpha$  по экспериментально измеряемой величине свободной энергии границы  $\gamma_b(T)$ . Из (1.27)–(1.29) следует

$$\alpha = \frac{\gamma_b(T) + TS_b^c - \gamma_0}{\lambda\rho\delta + 6(\gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L}) - \gamma_0} \quad (1.30)$$

Таблица 1.4. Экспериментальные и теоретические значения параметров границ зерен

Металл	$\frac{\gamma_b(T_b)b^2}{kT_m}$	$\Delta T_b/T_m$	$\frac{\gamma_0 b^2}{kT_m}$	$\alpha$	$\frac{S_b b^2}{k}$	$\frac{\gamma_b^0 b^2}{kT_m}$
Ag	1.77	0.049	1.9	0.355	2.21	4.1
Au	1.83	0.021	1.644	0.375	2.35	4.23
Cu	1.93	0.039	1.95	0.36	2.3	4.32
Al	2.125	0.035	1.5	0.38	2.76	4.98
Pb	1.9	0.047	2.14	0.36	2.14	4.14
Ni	1.9	0.087	1.92	0.37	2.51	4.63
Pt	2.14	0	1.8	0.36	2.55	4.7
V	1.58	0	1.38	0.36	2.4	4
Nb	1.64	0	1.125	0.4	2.543	4.18
Zn	2.38	0	2.22	0.34	2.42	4.8

### Сопоставление с экспериментом

Прямое сопоставление полученных выражений с экспериментом затруднено, поскольку в настоящее время значения свободного объема границ зерен в металлах неизвестны. В связи с этим ограничимся здесь оценкой величины относительного свободного объема границ  $\alpha(\gamma_b)$ , вычисляемого при заданных значениях  $\gamma_b(T)$  (табл. 1.1) и указанных в табл. 1.3 значениях термодинамических параметров по формуле (1.30) (см. табл. 1.4). Далее, эта величина сопоставлена с величиной относительного свободного объема границ  $\alpha(D_b)$ , вычисленного на основании данных по диффузионной проницаемости границ, и показано хорошее согласие значений  $\alpha(\gamma_b)$  и  $\alpha(D_b)$ .

Заметим также, что полученные выражения (1.27)–(1.30) качественно хорошо согласуются и с описанными выше результатами машинного моделирования границ. В частности, полученная нами квазилинейная зависимость энергии границ от величины свободного объема соответствует линейной зависимости  $\gamma_b(\Delta V_b)$ , найденной в работах Вольфа [71, 88, 89], при машинном моделировании большеугловых границ в меди, серебре и  $\alpha$ -железе. Удовлетворительное качественное согласие наблюдается также при сопоставлении вычисленных по формуле (1.29) значений энтропии границ (см. табл. 1.4) с экспериментальными и теоретическими значениями  $S_b$ , приведенными в табл. 1.2.

### 1.3.3 Диффузия в равновесных границах зерен

Обычно предполагается, что микромеханизм диффузии в границах зерен подобен микромеханизму диффузии в решетке и по аналогии может быть описан как процесс перескоков атомов в вакансии [50, 55, 90, 91]. Несмотря на то, что вакансионная модель зернограничной диффузии опирается на развитую традицию вакансионного описания решеточной диффузии, на ее основе не удастся рассчитать основные параметры процесса самодиффузии: энергию активации  $Q_b$  и величину предэкспоненциального множителя  $D_{b0}$  для произвольной границы зерна. По-видимому, это связано с некорректностью использования представлений о равновесных вакансиях в неупорядоченных структурах большеугловых границ. Действительно, как показывают результаты машинного моделирования [92, 93], вакансии, введенные в границу с малой плотностью совпадающих узлов, при повышенных температурах оказываются неустойчивыми и быстро «размазываются» – делокализуются в структуре границы. Такие делокализованные вакансии, очевидно, приобретают иные свойства, чем решеточные вакансии, и описание с их помощью процессов диффузионного массопереноса становится нетривиальной задачей.

### Диффузия в островковой структуре границы

Рассмотрим процесс диффузионного массопереноса по границам зерен, имеющим описанную выше островковую структуру.

Достаточно очевидно, что диффузионные свойства областей L- и S-фаз вследствие различия их структуры существенно отличаются. Предположим, что диффузионные параметры L-фазы, имеющей структуру расплава, соответствуют диффузионным параметрам жидкого металла. Предположим, что диффузионные характеристики квазикристаллической S-фазы границы близки к диффузионным характеристикам кристаллической решетки.

В этом случае механизмы и параметры процесса диффузии в границе, представляющей собой смесь областей L- и S-фаз, будут существенно зависеть от объемной доли L- и S-фаз, т.е. от величины свободного объема границы. В случае, когда свободный объем границы мал ( $\alpha \rightarrow 0$ ) и практически вся ее площадь занята S-фазой, диффузионные параметры границы должны мало отличаться от диффузионных параметров решетки. В случае, когда свободный объем границы велик ( $\alpha \rightarrow \alpha^*$ ) и островки L-фазы сливаются друг с другом, образуя непрерывный L-кластер, диффузионная проницаемость границ должна приближаться к диффузионной проницаемости расплава.

В промежуточном случае ( $0 < \alpha < \alpha^*$ ) области L-фазы образуют отдельные островки (разделенные областями S-фазы), центры которых хаотически распределены в плоскости границы (см. рис. 1.1). В такой структуре произвольный, случайно выбранный островок L-фазы, вообще говоря, не соприкасается с соседним L-островком, и диффузионный массоперенос, очевидно, затруднен вследствие того, что высокопроницаемые L-области окружены S-областями, имеющими низкую диффузионную проницаемость. Рассмотрим процесс диффузии в такой границе подробнее.

Прежде всего заметим, что вследствие термических флуктуаций размер произвольного L-островка может спонтанно увеличиваться и, в общем случае, достигнуть такого значения  $r_*$ , при котором он сможет соприкоснуться с соседним островком L-фазы. Концентрация таких областей в границе, очевидно, пропорциональна  $\sim \exp(-F/kT)$ , где  $F$  – свободная энергия образования островка критического размера  $r_*$ :

$$F = Q_1 - TS_1 \quad (1.31)$$

( $Q_1$  и  $S_1$  – энтальпия и энтропия процесса образования критического островка).

Диффузионный массоперенос вещества при соприкосновении L-островков может осуществиться путем диффузии в жидкой фазе и, следовательно, диффузионная подвижность атомов в области флуктуаций будет определяться выражением:

$$M_1 \approx D_{L0} \exp(-Q_L/kT). \quad (1.32)$$

Величина коэффициента зернограничной диффузии  $D_b$  при таком рассмотрении пропорциональна произведению концентрации областей критического размера  $\sim \exp(-F_1/kT)$  и диффузионной подвижности атомов в этих областях  $M_1$ :

$$D_b \approx \varphi D_{L0} \exp(-Q_L/kT) \exp(-F_1/kT). \quad (1.33)$$

Здесь  $\varphi$  – численный коэффициент (параметр модели:  $\varphi=0.1$ ). Подставляя в (1.33) соотношение (1.31) и учитывая, что  $D_b = D_{b0} \exp(-Q_b/kT)$ , с помощью (1.32) можно выразить параметры зернограничной самодиффузии через параметры диффузии в расплавах, а также энтропию  $S_1$  и энтальпию  $Q_1$  образования критической флуктуации:

$$D_{b0} = \varphi D_{L0} \exp(S_1/k), \quad (1.34)$$

$$Q_b = Q_L + Q_1. \quad (1.35)$$

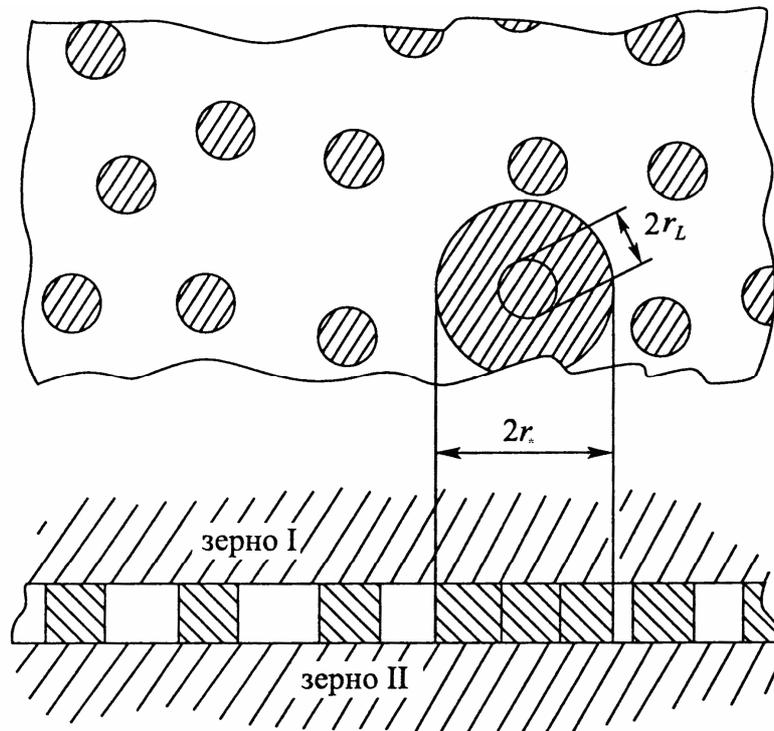


Рис. 1.2. Флуктуационное увеличение размера островка L- фазы до соприкосновения с соседним L-островком:  $r_L$  – начальный радиус L-островка;  $r_*$  – критический радиус L-островка

### Свободная энергия процесса зернограничной диффузии

Для определения свободной энергии флуктуации  $F_1$  (и, соответственно,  $Q_1$  и  $S_1$ ) предположим, что она складывается из свободной энергии  $F_m$ , необходимой для плавления S-области границы, окружающей исходный островок L-фазы, и свободной энергии  $F_\gamma$ , необходимой для образования поверхности жидкость-кристалл вокруг нового островка L-фазы критического размера  $r_*$ :

$$F = F_m + F_\gamma. \quad (1.36)$$

Для оценки величины  $F_m$  можно использовать следующее очевидное выражение<sup>\*)</sup>:

$$F_m = \lambda\rho(1 - T/T_m)(V^* - V^0) - \gamma_0(s_s^* - s_s^0). \quad (1.37)$$

Здесь  $V^0$  и  $s_s^0$  – объем и площадь исходного (цилиндрического) островка L-фазы,  $V^*$  и  $s_s^*$  – объем и площадь островка критического размера. Второе слагаемое в (1.37) отражает то обстоятельство, что при флуктуационном увеличении области L-фазы плавится не решетка, а область границы зерна, обладающая избыточной удельной поверхностной энергией  $\gamma_0$ .

Величина  $F_\gamma$  имеет вид:

$$F_\gamma = \gamma_{S/L}(s_s^* - s_s^0) = (\gamma_{S/L}^0 - T S_{S/L})(s_s^* - s_s^0) \quad (1.38)$$

Здесь  $s_s^*$  и  $s_s^0$  – полная площадь поверхности нового и исходного L-островка. Слагаемое  $(-\gamma_{S/L} s_s^0)$  описывает выигрыш энергии, связанный с исчезновением при флуктуации межфазной поверхности жидкость-кристалл вокруг исходного L-островка границы. Подставляя (1.37) и (1.38) в (1.36) и учитывая соотношение (1.31), получим выражения для энтальпии и энтропии процесса флуктуационного увеличения объема L-островка до величины  $V^*$ :

$$Q_1 = \lambda\rho(V^* - V^0) - \gamma_0(s_s^* - s_s^0) + \gamma_{S/L}^0(s_s^* - s_s^0) \quad (1.39)$$

$$S_1 = \lambda\rho(V^* - V^0)/T_m + S_{S/L}(s_s^* - s_s^0) \quad (1.40)$$

С учетом полученных выражений соотношения (1.34) и (1.35) для параметров зернограничной самодиффузии принимают вид:

$$D_{b0} = \phi D_{L0} \exp[(\lambda\rho(V^* - V^0)/T_m + S_{S/L}(s_s^* - s_s^0))/k], \quad (1.41)$$

$$Q_b = \lambda\rho(V^* - V^0) - \gamma(s^* - s^0) + \gamma_{S/L}^0(s_s^* - s_s^0) + Q_L. \quad (1.42)$$

Для того, чтобы перейти к численной оценке значений параметров  $Q_b$ ,  $D_{b0}$  и расчету коэффициентов зернограничной диффузии  $D_b$ , необходимо ввести дополнительные предположения о форме и размерах островков L-фазы. Примем, как и выше, что эти островки представляют собой цилиндрики высоты  $\delta$  и радиуса  $r_L$ . Предположим, что возникающие при флуктуациях островки имеют аналогичную форму и их радиус равен  $r_*$ . В этом приближении  $V^* = \pi r_*^2 \delta$ ,  $V^0 = \pi r_L^2 \delta$ ,  $s^* = \pi r_*^2$ ,  $s^0 = \pi r_L^2$ ,  $s_s^* = 2\pi r_*^2 + 2\pi r_* \delta$ ,  $s_s^0 = 2\pi r_L^2 + 2\pi r_L \delta$ , и выражения (1.41), (1.42) примут вид:

<sup>\*)</sup> Вообще говоря, при расчете свободной энергии флуктуации следует учитывать и вклад упругих сил. Однако, как будет показано ниже, в большинстве случаев размеры области флуктуации  $r_* \ll 2b$  столь незначительны, что величиной упругой энергии в первом приближении можно пренебречь.

$$Q_b = \pi(\lambda\rho\delta - \gamma_0 + 2\gamma_{S/L}^0)w + 2\pi\gamma_{S/L}^0 \delta(r_* - r_L) + Q_L, \quad (1.43)$$

$$D_{b0} = \phi D_{L0} \exp[(\pi(\lambda\rho\delta/T_m + 2S_{S/L})w + 2\pi S_{S/L} \delta(r_* - r_L))/k], \quad (1.44)$$

где  $w = r_*^2 - r_L^2$ .

Оценим теперь величину  $r_*$  – критический размер островка L-фазы, при котором две соседние области L-фазы соприкасаются (рис. 1.2). Для его определения рассмотрим ансамбль островков L-фазы, хаотически распределенных в плоскости границы зерна. Введем параметр  $\alpha^*$ , характеризующий критическое значение объемной доли L-фазы, при которой хаотически распределенные островки будут контактировать друг с другом с достаточно большой вероятностью. Определенный таким образом параметр  $\alpha^*$  может быть интерпретирован как «порог протекания системы» и его величина определена в рамках теории перколяции. Для двухмерной сетки при случайном распределении областей «проводящей» и «непроводящей» фаз порог протекания составляет 0.5. Это означает, что хаотически распределенные в границе островки L-фазы будут соприкасаться при  $\alpha^* = 0.5$ .

Критический размер островка  $r_*$  связан с величиной параметра  $\alpha^*$  очевидным соотношением  $\alpha^* = r_*^2 / R^2$ . Поскольку, в соответствии с (1.9),  $R^2 = r_L^2 / \alpha$ , величина  $r_*$  может быть выражена через значение относительного свободного объема границы  $\alpha$

$$r_* = r_L (\alpha^* / \alpha)^{1/2}. \quad (1.45)$$

Подставляя полученное соотношение в (1.46) и (1.47), представим выражения для энергии активации самодиффузии  $Q_b$  и предэкспоненциального множителя в виде ( $\delta=2b$ ):

$$Q_b = (r_L / b)^2 [W_1(\alpha^* / \alpha - 1) + W_2((\alpha^* / \alpha)^{1/2} - 1)] + Q_L, \quad (1.46)$$

$$D_{b0} = \phi D_{L0} \exp\{(r_L / b)^2 [Z_1(\alpha^* / \alpha - 1) + Z_2((\alpha^* / \alpha)^{1/2} - 1)] / k\}, \quad (1.47)$$

$$W_1 = 2\pi(\lambda\rho b^2\delta/2 + \gamma_{S/L}^0 b^2 - \gamma_0 b^2/2); \quad W_2 = 4\pi\gamma_{S/L}^0 b^2; \quad Z_1 = 2\pi(\lambda\rho b^2\delta/2T_m + S_{S/L} b^2); \quad Z_2 = 4\pi S_{S/L} b^2.$$

Полученные выражения показывают, что значения  $Q_b$  и  $D_{b0}$  могут быть выражены через термодинамические константы материала ( $\lambda$ ,  $\gamma_{S/L}^0$ ,  $S_{S/L}$ ) и параметры структурного состояния границ зерен: значения удельной энергии S-областей  $\gamma_0$  и значения относительного свободного объема границы  $\alpha$ .

Используя (1.46) и (1.47), нетрудно выразить величину свободного объема границы через значения ее диффузионных параметров  $Q_b$  и  $D_{b0}$ :

$$\alpha = 0.5 / [(F_1^2 + F_2)^{1/2} - F_1]^2. \quad (1.48)$$

$$\text{Если задано значение } Q_b, \text{ то } F_1 = \gamma_{S/L}^0 / W_1; \quad F_2 = W_1^{-1} [W_1 + W_2 + (Q_b - Q_L) / (r_L / b)^2].$$

$$\text{Если задана величина } D_{b0}, \text{ то } F_1 = S_{S/L} / Z_1; \quad F_2 = Z_1^{-1} [Z_1 + Z_2 + (\ln(D_{b0} / \phi D_{L0})) / (r_L / b)^2].$$

С помощью выражений (1.46) и (1.47) нетрудно найти связь между величинами энергии активации  $Q_b$  и предэкспоненты  $D_{b0}$  зернограничной самодиффузии. В общем случае выражение, описывающее эту связь, имеет громоздкий вид, поэтому ограничимся здесь простым приближением, справедливым при условиях:  $\gamma_{S/L}^0 \approx S_{S/L}$ ;  $W_1(\alpha^*/\alpha - 1) \gg 2\gamma_{S/L}^0 ((\alpha^*/\alpha)^{1/2} - 1)$ :

$$Q_b = Q_L + (W_1/Z_1) \ln(D_{b0}/\phi D_{L0}). \quad (1.49)$$

При характерных значениях параметров:  $Q_L \approx 3.5 \text{ кТ}_m$ ;  $D_{b0} \approx 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $D_{L0} \approx 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\phi = 0.1$ ;  $W_1/Z_1 \approx 1$ , получим типичное для  $Q_b$  значение  $10.4 \text{ кТ}_m$ .

Прежде чем двигаться дальше, необходимо сделать одно важное замечание. Как видно из полученных выражений (1.46), (1.47), (1.49) при величине свободного объема, приближающейся к критическому значению  $\alpha^*$ , энергия активации зернограничной диффузии приближается к величине энергии активации диффузии в расплаве ( $Q_L$ ). При  $\alpha = \alpha^*$  из (1.46) следует точное равенство  $Q_b^* = Q_L$ . Это означает, что при высоких значениях свободного объема ( $\alpha = \alpha^*$ ) диффузионные свойства границ зерен будут аналогичны диффузионным свойствам жидкого металла при соответствующей температуре, т.е. будут очень высокими. Подчеркнем, что речь не идет о внезапном «плавлении» границ или появлении у них «скачком» какой-либо низкой вязкости – как видно из (1.46) диффузионные свойства по мере увеличения  $\alpha$  меняются плавно от  $Q_b$  до  $Q_L$ . Заметим, однако, что такой переход (от  $Q_b$  к  $Q_L$  – от  $9 \text{ кТ}_m$  к  $3 \text{ кТ}_m$ ) при  $T = 0.5T_m$  означает изменение коэффициента диффузии на 2-3 порядка, что существенно влияет на все связанные с зернограничной диффузией свойства.

### 1.3.4 Сопоставление с экспериментом

#### I. Влияние температуры на диффузию $D_b(T)$ . Энергия активации зернограничной самодиффузии $Q_b$

Основная трудность, возникающая при сопоставлении значений теоретических и экспериментальных параметров зернограничной самодиффузии, состоит в том, что надежные экспериментальные данные о величине свободного объема границ  $\alpha$  в настоящее время отсутствуют. Другая трудность связана с весьма значительным разбросом экспериментальных значений  $Q_b$  и  $D_{b0}$  (см. табл. 1.3). В связи с этим возникает необходимость в специальной процедуре сопоставления, уменьшающей неопределенность используемых параметров. Примем следующую процедуру сопоставления.

1. Вычислим теоретическое значение  $Q_b^t$  по формуле (1.46) при рассчитанных выше значениях свободного объема границ  $\alpha(\gamma_b)$  (см. табл. 1.3, столбец 1).

2. Сопоставим эту величину с экспериментальными значениями  $Q_b^e$  из таблицы 1.3, и из имеющегося набора выберем  $Q_b^e$ , наиболее близкое к величине  $Q_b^t$ . (Как видно из данных, приведенных в табл. 1.3 (столбцы 2 и 3), практически для всех рассмотренных материалов можно найти такое  $Q_b^e$ , которое не отличается от  $Q_b^t$  более чем на 20%.)

Таблица 1.3. Теоретические и экспериментальные значения энергии активации зернограничной самодиффузии, а также свободного объема границ зерен

Металл	$\alpha(\gamma_b)$	$\frac{Q_b^t}{kT_m}$	$\frac{Q_b^e}{kT_m}$	$Q_b^e$ , кДж/моль	$\frac{Q_b^e}{kT_m}$	$\alpha(D_{b0})$	$\alpha(Q_b)$
Ag	0.355	8.7	8.74	90	$8.4 \cdot 10^{-2}$	0.357	0.354
Au	0.375	8.3	9.34	104.4	-	-	0.355
Cu	0.36	9.3	9.2	104	$9.8 \cdot 10^{-2}$	0.374	0.362
Al	0.38	10.4	10.8	84	$8.7 \cdot 10^{-1}$	0.362	0.375
Pb	0.36	8	8.8	44	$8.7 \cdot 10^{-2}$	0.35	0.344
Ni	0.37	9	9	129	$8.1 \cdot 10^{-1}$	0.348	0.37
Pt	0.36	10.1	9.1	154.8	-	-	0.376
V	0.36	11.9	11.6	209	$9.5 \cdot 10^{-1}$	0.368	0.365
Nb	0.4	9.4	11.5	263	$8.7 \cdot 10^{-1}$	0.356	0.365
Zn	0.34	11.9	10.6	60.5	$2.4 \cdot 10^{-1}$	0.368	0.36

3. Возьмем из табл. 1.3 величину  $D_{b0}$  (столбец 6), соответствующую выбранному значению  $Q_b^e$ , и по формуле (1.48) вычислим соответствующее ей значение  $\alpha(D_{b0})$  (см. табл. 1.3, столбец 7).

4. Сравним эту величину с использованным ранее значением  $\alpha(\gamma_b)$ . Как видно из табл. 1.3 (столбцы 2 и 7), соответствие  $\alpha(D_{b0})$  и  $\alpha(\gamma_b)$  с точностью до 20% наблюдается для большинства исследованных материалов.

Установленное соответствие  $\alpha(\gamma_b)$ ,  $\alpha(D_{b0})$  и  $\alpha(Q_b)$  (табл. 1.3, столбец 8) свидетельствует о разумности изложенной модели и позволяет надеяться, что полученные соотношения (1.46), (1.47) могут быть использованы для оценки энергии активации  $Q_b$  и предэкспоненты  $D_{b0}$  зернограничной самодиффузии в металлах.

II. Влияние давления на диффузию  $D_b(P)$ . Активационный объём зернограничной самодиффузии.

При описании экспериментальной зависимости  $D_b(P)$  обычно исходят из предположения, что гидростатическое давление изменяет энергию активации процесса зернограничной диффузии (или процесса миграции границ), и что это изменение может быть описано соотношением:

$$Q_b(P) = Q_b + PV^* . \quad (1.50)$$

Здесь  $Q_b$  – энергия активации самодиффузии при  $P=0$  и  $V^*$  – активационный объём процесса самодиффузии. При таком подходе активационный объём  $V^*$  является основным параметром, характеризующим связь  $D_b(P)$ . Его величина определяется из экспериментальных данных с помощью соотношения:

$$V^* = -kT(d \ln D_b / dP) . \quad (1.51)$$

Для оценки величины  $V^*$  в модели свободного объёма рассмотрим структуру и свойства описанной выше большеугловой границы зерна в условиях, когда кристалл подвергается гидростатическому сжатию. В общем случае гидростатическое сжатие должно привести к изменению входящих в выражения для  $\gamma_b$  и  $D_b$  термодинамических параметров материала ( $T_m$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma_{S/L}$ ,  $Q_L$  и т.д.) и к изменению величины свободного объёма границы  $\alpha$ .

Ограничимся здесь рассмотрением простейшего случая, когда термодинамические константы под действием давления не изменяются, а влияние давления отражается лишь на величине свободного объёма  $V_b$ . Это приближение, очевидно, справедливо лишь при относительно малых давлениях, отвечающих условию  $P/K_p \leq 10^{-1}$  ( $K_p$  – модель всестороннего сжатия).

Пусть при приложении внешнего гидростатического давления  $P$  свободный объём границы  $V_b$  уменьшается на величину  $\Delta V(P)$ :

$$V_b^P = V_b - \Delta V(P), \quad \alpha^P = \alpha - \Delta \alpha(P) . \quad (1.52)$$

Здесь  $\alpha^P = V_b^P / \Delta V_m$ ;  $\Delta \alpha(P) = \Delta V(P) / \Delta V_m$ .

Размеры L-областей  $r_L^P$  также будут отличаться от равновесного размера  $r_L$ :

$$r_L^P = r_L (1 - \Delta \alpha(P) / \alpha)^{1/2} . \quad (1.53)$$

Из-за уменьшения величины свободного объёма уменьшится энтальпия и энтропия таких границ. Для вычисления этих величин в (1.47) и (1.48) вместо равновесных значений  $\alpha$  и  $r_L$  следует подставить  $\alpha^P$  и  $r_L^P$ :

$$\gamma_L^{0P} = \alpha^P (\lambda \delta p + 2\gamma_{S/L}^0 (1 + \delta / r_L^P) - \gamma_0) + \gamma_0 = \alpha^P A + \gamma_0 , \quad (1.54)$$

$$S_b^p = \alpha^p (1 + \delta/r_L^p) S_{S/L} + S_b^c(\alpha^p). \quad (1.55)$$

При малом изменении величины свободного объема  $\Delta\alpha(P)/\alpha \ll 1$  выражения для  $\gamma_b^{0p}$  и  $S_b^p$  существенно упрощаются:

$$\gamma_b^{0p} = (\alpha - \Delta\alpha(P))A + \gamma_0 = \gamma_b^0 - A\Delta\alpha(P), \quad (1.56)$$

$$S_b^p = (\alpha - \Delta\alpha(P))(1 + \delta/r_L) S_{S/L} + S_b^c(\alpha) = S_b + \alpha^p (1 + \delta/r_L) S_{S/L}. \quad (1.57)$$

Здесь предполагается, что при  $\Delta\alpha(P)/\alpha \ll 1$  выполняются приближенные равенства:  $r_L^p \approx r_L$ ;  $S_b^c(\alpha^p) \sim S_b^c(\alpha)$ . В этом приближении свободная энергия  $\gamma_b^p = \gamma_b^0 - TS_b^p$  границы, обладающей избыточным свободным объемом, легко выражается через свободную энергию равновесной границы  $\gamma_b = \gamma_b^0 - TS_b$ :

$$\gamma_b^p = \gamma_b - \Delta\alpha(P)(A - 2TS_{S/L}(1 + \delta/r_L)). \quad (1.58)$$

При этом уменьшение энергии границы  $\Delta\gamma = \gamma_b - \gamma_b^p$  за счет изменения ее свободного объема оказывается пропорциональным величине  $\Delta\alpha(P)$ :

$$\Delta\gamma = \Delta\alpha(P)[A - 2TS_{S/L}(1 + \delta/r_L)]. \quad (1.59)$$

Для описания диффузии в границе зерна, обладающей свободным объемом  $\Delta\alpha(P)$ , также будем использовать полученные выше выражения (1.46) и (1.47), подставив в них вместо равновесного значения  $\alpha$  значение  $\alpha^p$ :

$$D_b^p = D_{b0}^p \exp(-Q_b^p/kT) \quad \text{при } \alpha^p < \alpha_A. \quad (1.60)$$

Здесь величина предэкспоненциального множителя  $D_{b0}^p$  определяется выражением:

$$D_{b0}^p = \Phi D_{L0} \exp\{[Z_1(\alpha^*/[\alpha - \Delta\alpha(P)] - 1) + Z_2([\alpha^*/[\alpha - \Delta\alpha(P)]]^{1/2} - 1)]/k\}. \quad (1.61)$$

Значение энергии активации самодиффузии вычисляется по формуле:

$$Q_b^p = W_1(\alpha^*/(\alpha - \Delta\alpha(P)) - 1) + W_2([\alpha^*/(\alpha - \Delta\alpha(P))]^{1/2} - 1) + Q_L. \quad (1.62)$$

Величина параметра  $\alpha_A$  в (1.60) равна  $\alpha_A = \alpha^* - \alpha$ .

В предельном случае малых изменений свободного объема ( $\Delta\alpha \ll \alpha$ ,  $\Delta\alpha(P) < \alpha_A$ ) выражение для  $D_b^p$  (1.60) может быть существенно упрощено:

$$D_b^p = D_b \exp(\Delta\alpha(P)/\alpha_B); \quad \Delta\alpha(P) < \alpha_A; \Delta\alpha(P)/\alpha \ll 1. \quad (1.63)$$

Здесь параметр  $\alpha_B$  определяется по формуле:

$$\alpha_B^{-1} = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left[ \frac{W_1}{kT} - \frac{Z_1}{k} + \frac{1}{2} \left( \frac{W_2}{kT} - \frac{Z_2}{k} \right) \left( \frac{\alpha}{\alpha^*} \right)^{1/2} \right]. \quad (1.64)$$

(При указанных в табл. 1.3-1.4 характерных значениях термодинамических параметров,  $T=0.5T_m$  и  $\alpha=0.35 \div 0.4$  (см. табл. 1.4) величина  $\alpha_B \approx 2 \cdot 10^{-2}$ ).

Для того, чтобы получить явный вид зависимости энергии границы  $\gamma_b$  и параметров зернограничной диффузии от  $P$ , необходимо сделать дополнительные предположения о характере связи величины свободного объема границы  $V_b^P$  с величиной гидростатического давления  $P$ . Предположим, что свободный объем границы квазилинейно уменьшается с величиной  $P$ , и что для расчета  $\Delta V_b(P)$  можно использовать известное соотношение для сжимаемости:

$$\Delta V_b(P) = -aP + bP^2, \quad (1.65)$$

где  $a$  и  $b$  – табличные коэффициенты.

При уровне давлений  $P \sim 10^9$  Па ( $P/K_p \leq 10^{-1}$ ), достигаемых в описанных выше экспериментах, приближение (1.65) является вполне удовлетворительным. Более того, в большинстве случаев вклад второго слагаемого не превышает 10% и для простых оценок  $\Delta V_b(P)$  можно использовать линейное соотношение:

$$\Delta V_b(P) = P/K_p, \quad (1.66)$$

$$\Delta \alpha(P) = P/K_p \cdot \Delta V_m. \quad (1.67)$$

Полученные выражения (1.66) и (1.67) позволяют количественно оценить степень влияния избыточного свободного объема на величину свободной энергии  $\gamma_b^P$  и коэффициента диффузии  $D_b^P$  неравновесных границ зерен.

Как видно из (1.66) и (1.67), энергия границ линейно зависит от величины гидростатического давления. Степень ее изменения характеризуется параметром  $\Delta\gamma/\gamma_b$ , вычисляемым по формуле (1.59). При характерных значениях параметров  $2r_L \approx 2b \approx \delta$  выражение (1.59) с учетом (1.67) может быть представлено в следующем удобном для оценок виде:

$$\Delta\gamma/\gamma_b = \frac{P}{K_p} \frac{1}{\Delta V_m} (\lambda\rho\delta + 6(\gamma_{S/L}^0 - S_{S/L}T) - \gamma_0) / \gamma_b. \quad (1.68)$$

Для оценки влияния давления на коэффициент зернограничной диффузии подставим соотношение (1.67) в (1.63) и представим его в виде:

$$D_b(P) = D_b \exp\left(-\frac{P}{K_p \Delta V_m \alpha_b}\right). \quad (1.69)$$

Для удобства сопоставления теоретического выражения (1.69) с экспериментальными данными найдем величину  $V^T = -kT \ln D/dP$ , которую в соответствии с (1.51) определяют как активационный объем диффузии. С учетом соотношения (1.64), выражение для  $V^T$  имеет вид:

$$V^T = \left( \frac{kT_m}{K_p \Omega} \right) \frac{1}{\Delta V_m} \left[ \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left[ \left( \frac{W_1}{kT} - \frac{Z_1}{k} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{W_2}{kT} - \frac{Z_2}{k} \right) \left( \frac{\alpha}{\alpha^*} \right)^{1/2} \right] \right] \left( \frac{T}{T_m} \right). \quad (1.70)$$

Как видно из полученного выражения, величина  $V^T$  зависит не только от термодинамических параметров материала ( $\Delta V_m$ ,  $T_m$ ,  $\gamma_{S/L}$ ) и его упругих постоянных ( $K_p$ ). Существенное влияние на «активационный объем»  $V^T$  оказывает также свободный объем границы зерна  $\alpha$ . Поскольку в общем случае  $\alpha$  является функцией угла разориентировки границы и зависит от плоскости ее залегания, величина  $V^T$  также будет зависеть от этих параметров границы.

#### Сопоставление с экспериментальными данными

Для точного количественного сопоставления полученных выражений (1.68), (1.69) и (1.70) с экспериментом необходимо располагать надежными данными о термодинамических параметрах материалов, включая  $\gamma_{S/L}^0$ ,  $S_{S/L}$  и сведениями о величине свободного объема границ зерен  $\alpha$ . К сожалению, экспериментальные сведения о значениях  $\alpha$  в материалах, как правило, отсутствуют. Поэтому мы вынуждены ограничиться качественным сопоставлением с экспериментом.

Прежде всего, следует отметить, что модель дает экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии  $D_b$  от давления  $P$  (см. (1.69), наблюдаемую в экспериментах, и предсказывает линейную зависимость энергии границы от  $P$  (см. (1.68)). Оценим абсолютную величину активационного объема  $V^T$  по формуле (1.70). При характерных значениях параметров  $K_p \Omega / kT_m \approx 1.5 \cdot 10^2$ ,  $\Delta V_m = 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\alpha_B = 10 \div 50$  (см. (1.64)),  $T/T_m = 0.5$  получим  $V^T / \Omega \approx 0.67 \div 3.3$ . Эти величины хорошо согласуются с экспериментальными значениями  $V^*$ , которые лежат в интервале  $(0.5 \div 5.5) \Omega$  [95-101].

Рассмотрим теперь зависимость активационного объема  $V^T$  от температуры. В соответствии с (1.70) связь  $V^T(T)$  может быть представлена следующим образом:

$$V^T(T) = A^T(\alpha) - B^T(\alpha)T. \quad (1.71)$$

$$\text{где } A^T = \frac{kT_m}{K_p \Omega} \frac{1}{\Delta V_m} \left( \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \frac{W_1}{k} + \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha^*}{\alpha} \right)^{1/2} \frac{W_2}{k} \right), \quad B^T = \frac{kT_m}{K_p \Omega} \frac{1}{\Delta V_m} \left( \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \frac{Z_1}{kT_m} + \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha^*}{\alpha} \right)^{1/2} \frac{Z_2}{kT_m} \right).$$

Как видно из полученного выражения, величина  $V^T(T)$  линейно снижается с повышением температуры. Такое поведение  $V^*(T)$  наблюдается в сплаве Cu-7.5%In [97, 98]. Важно подчеркнуть, что в зависимости от значений параметров  $A^T(\alpha)$  и  $B^T(\alpha)$  в экспериментах может наблюдаться и постоянство  $V^T$  при изменении температуры:  $V^T \approx A^T(\alpha)$  при  $A^T(\alpha) \gg B^T(\alpha)T$  и, что особенно интересно, возникновение отрицательных

значений активационного объема:  $V^T = -B^T(\alpha)T$  при  $A^T(\alpha) \ll B^T(\alpha)T$ . Отрицательные значения  $V^*$  наблюдали в сплавах Cu-In [98].

## **1.4 Неравновесные границы зёрен**

### **1.4.1 Энергия, энтропия и диффузия в неравновесных границах зёрен**

Предположим, что отличие свойств неравновесных границ от свойств равновесных обусловлено, главным образом, отличием их свободных объемов. Рассмотрим границу зерна, свободный объем которой  $V^S$  складывается из равновесного свободного объема  $V_b$  и избыточного свободного объема  $V^+$ :

$$V^S = V_b + V^+; \quad \alpha^S = \alpha + \Delta\alpha. \quad (1.72)$$

Здесь  $\alpha^S = V^S / \Delta V_m$ ,  $\Delta\alpha = V^+ / \Delta V_m$ .

Примем, что структура такой границы при  $\alpha^S < \alpha^*$  может быть представлена в виде системы островков L-фазы, окруженных областями S-фазы. Размеры L-областей  $r_L^S$  при этом будут отличаться от равновесного размера  $r_L$ :

$$r_L^S = r_L (1 + \Delta\alpha / \alpha)^{1/2} \quad (1.73)$$

Соответственно возрастет энтальпия и энтропия таких границ. Для вычисления этих величин, в соответствующие выражения, приведенные выше, вместо равновесных значений  $\alpha$  и  $r_L$  следует подставить  $\alpha^S$  и  $r_L^S$ :

$$\gamma_b^{0+} = \alpha^S (\lambda\delta\rho + 2\gamma_{S/L}^0 (1 + \delta/r_L^S) - \gamma_0) + \gamma_0, \quad (1.74)$$

$$S_b^+ = \alpha^S (1 + \delta/r_L^S) S_{S/L} + S_b^c(\alpha^S). \quad (1.75)$$

При малом изменении величины свободного объема  $\Delta\alpha/\alpha \ll 1$  выражения для  $\gamma_b^{0+}$  и  $S_b^+$  существенно упрощаются:

$$\gamma_b^{0+} = (\alpha + \Delta\alpha)A + \gamma_0 = \gamma_b^0 + A\Delta\alpha, \quad (1.76)$$

$$S_b^+ = (\alpha + \Delta\alpha)(1 + \delta/r_L) S_{S/L} + S_b^c(\alpha) = S_b + \Delta\alpha(1 + \delta/r_L) S_{S/L}. \quad (1.77)$$

$$A = \lambda\delta\rho + 2\gamma_{S/L}^0 (1 + \delta/r_L) - \gamma_0.$$

Здесь предполагается, что при  $\Delta\alpha/\alpha \ll 1$  выполняются приближенные равенства:  $r_L^S \cong r_L$ ;  $S_b^c(\alpha^S) \cong S_b^c(\alpha)$ . В этом приближении свободная энергия  $\gamma_b^* = \gamma_b^{0+} - TS_b^+$  границы, обладающей избыточным свободным объемом, легко выражается через свободную энергию равновесной границы  $\gamma_b = \gamma_b^0 - TS_b$ :

$$\gamma_b^* = \gamma_b + \alpha^* ((\lambda\delta\rho + 2(\gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L})(1 + \delta/r_L) - \gamma_0)). \quad (1.78)$$

При этом приращение энергии границы  $\Delta\gamma = \gamma_b^* - \gamma_b$  за счет изменения ее свободного объема оказывается пропорциональным величине  $\Delta\alpha$ :

$$\Delta\gamma_b = \Delta\alpha(\lambda\delta\rho + 2(\gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L})(1 + \delta/r_L) - \gamma_0). \quad (1.79)$$

#### 1.4.2 Диффузия в неравновесных границах зёрен

Для описания диффузии в границе зерна, обладающей избыточным свободным объемом  $\Delta\alpha$ , будем использовать приведенные выше выражения для  $D_b$ ,  $Q_b$  и  $D_{b0}$ , подставив в них вместо равновесного значения  $\alpha$  значение  $\alpha^S$ :

$$D_b^* = D_L, \quad Q_b^* = Q_L, \quad D_{b0}^* = D_{L0} \quad \text{при } \Delta\alpha \geq \alpha_A, \quad (1.80)$$

$$D_b^* = D_{b0}^* \exp(-Q_b^*/kT) \quad \text{при } \Delta\alpha < \alpha_A. \quad (1.81)$$

Здесь величина множителя  $D_{b0}^*$  определяется выражением (1.47)

$$D_{b0}^* = \phi D_{L0} \exp\{[Z_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + Z_2([\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)]^{1/2} - 1)]/k\}. \quad (1.82)$$

Значение энергии активации самодиффузии вычисляется по формуле (1.46)

$$Q_b^* = W_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + W_2([\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)]^{1/2} - 1) + Q_L. \quad (1.83)$$

Величина параметра  $\alpha_A$  в (1.80) и (1.81) равна

$$\alpha_A = \alpha^* - \alpha. \quad (1.84)$$

В предельном случае малых приращений свободного объема ( $\Delta\alpha \ll \alpha$ ,  $\Delta\alpha < \alpha_A$ ) выражение для  $D_b^*$  (1.81) может быть существенно упрощено:

$$D_b^* = D_b \exp(\Delta\alpha/\alpha_B); \quad \Delta\alpha < \alpha_A; \quad \Delta\alpha/\alpha \ll 1. \quad (1.85)$$

Полученные выражения (1.79) и (1.85) позволяют количественно оценить степень влияния избыточного свободного объема на величину свободной энергии  $\gamma_b^*$  и коэффициента диффузии  $D_b^*$  неравновесных границ зерен.

Как видно из (1.79), энергия границ линейно зависит от величины избыточного свободного объема. Степень ее изменения за счет введения дополнительного объема характеризуется параметром  $\Delta\gamma/\gamma_b$ , вычисляемым по формуле (1.79). При характерных значениях параметров  $2r_L \cong 2b \cong \delta$  выражение (1.79) может быть представлено в следующем удобном для оценок виде:

$$\Delta\gamma/\gamma_b = \Delta\alpha(\lambda\rho\delta + 6(\gamma_{S/L}^0 - S_{S/L}T) - \gamma_0)/\gamma_b. \quad (1.86)$$

Предположим для определенности, что  $T = 0.5T_m$ , и для проведения численных оценок возьмем два характерных значения избыточного свободного объема границ  $\Delta\alpha$ :  $\Delta\alpha_1 = 0.05$  и  $\Delta\alpha_2 = 0.1$ . В соответствии с (1.72) абсолютные приращения свободного объема

при этом составляют ( $\Delta V_m \approx 5 \cdot 10^{-2}$ )  $V_{b1}^* \approx 0.25\%$  и  $V_{b2}^* \approx 0.5\%$ . При обычной величине исходного свободного объема  $\alpha \approx 0.35$ , выбранные значения  $\Delta\alpha$  отвечают условиям  $\Delta\alpha < \alpha$  и  $\Delta\alpha + \alpha < \alpha^*$ , что позволяет использовать для оценок приближенные выражения (1.79) и (1.85). Подставляя в (1.86) характерные величины термодинамических констант материалов, указанные в табл. 1.4, и указанные значения  $\Delta\alpha_1$  и  $\Delta\alpha_2$ , получим:  $\Delta\gamma/\gamma_b(\Delta\alpha_1) = 0.125$ ;  $\Delta\gamma/\gamma_b(\Delta\alpha_2) = 0.25$ . Это означает, что введение в границу дополнительного свободного объема  $\Delta\alpha_1 \approx 0.05$  и  $\Delta\alpha_2 \approx 0.1$  приводит к увеличению ее энергии на 12.5% и 25%, соответственно.

Определим теперь, как при этом меняется коэффициент зернограничной диффузии. В соответствии с (1.85) его величина при введении дополнительного объема  $\Delta\alpha$  возрастает в  $\exp(\Delta\alpha/\alpha_B)$  раз. Подставляя в (1.85) указанные значения  $\Delta\alpha_1$  и  $\Delta\alpha_2$ , получим (при  $\alpha_B = 0.02$ ):  $D_b^*(\Delta\alpha_1) = 12.2D_b$ ;  $D_b^*(\Delta\alpha_2) = 148D_b$ . Таким образом, незначительному изменению энергии границы соответствует весьма существенное увеличение ее диффузионной проницаемости.

Изложенная модель создает предпосылки для строгого описания изменений параметров зернограничной диффузии, связанных с изменением свободного объема границ зерен. Для перехода к такому описанию необходим анализ конкретных процессов накопления свободного объема в границах в конкретных условиях испытаний. Такой анализ для случая, когда дополнительный свободный объем в границу приносят решеточные дислокации, проведен ниже.

Таблица 1.4 Значения параметров, используемые при расчетах

Параметры	Обозн.	Значение
Энергия активации самодиффузии в расплаве	$Q_L$	$3.6 kT_m$
Предэксп. множитель коэффициента диффузии в расплаве	$D_{L0}$	$8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$
Коэффициент самодиффузии в расплаве ( $T = T_m$ )	$D_L$	$1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Энергия активации зернограничной самодиффузии	$Q_b$	$9 kT_m$
Предэксп. множитель коэффициента зернограничной самодиффузии	$D_{b0}$	$2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$
Коэффициент зернограничной самодиффузии ( $T = 0.5T_m$ )	$D_b$	$3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$
Энтальпия поверхности жидкость-кристалл	$\gamma_{S/L}^0$	$\gamma_{S/L}^0 b^2 = 1 kT_m$
Энтропия поверхности жидкость-кристалл	$S_{S/L}$	$S_{S/L} b^2 = 0.8 k$
Энтальпия границы зерна ( $\alpha = 0.35$ )	$\gamma_b^0$	$\gamma_b^0 b^2 = 4.1 kT_m$

Энтропия границы зерна ( $\alpha=0.35$ )	$S_b$	$S_b b^2 \cong 2.33 k$
Свободная энергия границы зерна ( $T=0.5T_m$ )	$\gamma_b$	$\gamma_b b^2 \cong 2.9 kT_m$
Свободная энергия «сухих» участков границы	$\gamma_0$	$\gamma_0 b^2 \cong 1.4 kT_m$
Свободный объем границы зерна	$V_b$	$1.75 \cdot 10^{-2}$
Относительный свободный объем границы	$\alpha$	0.35
Критический свободный объем границы	$\alpha^*$	0.5
Избыточный свободный объем границы	$\Delta\alpha$	0.05; 0.1
Вектор Бюргерса	$b$	$2.5 \cdot 10^{-8}$ см
Ширина границы зерна	$\delta$	$5 \cdot 10^{-8}$ см
Атомный объем	$\Omega$	$1.6 \cdot 10^{-23}$ см <sup>3</sup>
Характерный размер зерна	$d$	$d/b \cong 10^4$
Величина объемного расширения при плавлении	$\Delta V_m$	$5 \cdot 10^{-2}$
Удельная теплота плавления	$\left. \begin{array}{l} \lambda \\ \rho \end{array} \right\}$	$\lambda \rho b^3 = 1.5 kT_m$
Плотность		
Температура плавления	$\left. \begin{array}{l} T_m \\ G \end{array} \right\}$	$G\Omega/kT_m = 50$
Модуль сдвига		

#### 1.4.3 Диффузионные свойства границ зёрен в области ядра делокализуемых дислокаций

Как известно, при введении решеточной дислокации с вектором Бюргерса  $b$  в кристалл в последнем возникает некоторый избыточный объем  $V_0$  [102]. Этот объем локализован в области ядра дислокации, и его абсолютная величина (на единицу длины дислокации) составляет

$$V_0 = \psi b^2. \quad (1.87)$$

Здесь  $\psi$  – геометрический множитель порядка единицы.

Ядро решеточной дислокации с вектором Бюргерса  $b$  может быть представлено в виде континуального набора дислокаций с плотностью вектора Бюргерса  $w^0$ , отвечающего

условию  $\int_0^{r_0} w^0 dr = b$  (где  $r_0$  – радиус ядра дислокации). В рамках этого формализма

сосредоточенный в ядре свободный объем  $V_0$  оказывается связанным с континуальным набором дислокаций  $w^0$  и по аналогии может быть охарактеризован плотностью

свободного объема  $v$  [см<sup>2</sup>/см], отвечающей условию  $\int_0^{r_0} v dr = V_0$ . При равномерном

распределении плотности вектора Бюргера в ядре дислокации  $[0, r_0]$  величина  $w^0$  определяется выражением  $w^0 = b/r_0$  и величина  $v$ , вычисляется соответственно, по формуле  $v = V_0/r_0$ . Это означает, что связь между  $w^0$  и  $v$  с учетом (1.87) может быть представлена в виде:

$$v = w^0 V_0 / b = \psi w^0 b. \quad (1.88)$$

При попадании решеточной дислокации в неспециальную (обычную) границу зерна происходит делокализация ее ядра. Это означает, что пластическая несовместность, первоначально локализованная на расстоянии  $r_0 \sim 2b$ , с течением времени «размывается» вдоль границы на расстояние  $r_d$ , существенно превышающее  $r_0$ . Этот процесс может быть описан как процесс диффузионно контролируемого «разбегания» составляющих ядро континуальных дислокаций. Характерное время этого процесса  $t_d$  может быть записано в виде:

$$t_d \cong A_1 (r_d/b)^3 kT / D_b \delta G. \quad (1.89)$$

( $A_1 \cong 10$ ). Другие модели делокализации дают похожие выражения.

Перераспределение в границе в ходе делокализации составляющих ядро континуальных дислокаций  $w$  будет приводить и к перераспределению связанного с ядром дислокации свободного объема. Естественно предположить, что свободный объем, первоначально локализованный в области  $r_0$ , в ходе делокализации будет «размываться» в границе со скоростью диффузионного «разбегания» составляющих ядро континуальных дислокаций. Рассмотрим этот процесс более подробно.

При попадании решеточных дислокаций в границу в ней образуются дислокации ориентационного несоответствия (ДОН) с вектором Бюргера  $\Delta b$ , который в общем случае может быть представлен в виде суммы нормальной  $\Delta b_n$  и скользящей  $\Delta b_t$  по отношению к плоскости границы компонент. В результате делокализации ядра единичной ДОН в границе возникает некоторое распределение скользящих и нормальных континуальных дислокаций с плотностью вектора Бюргера  $w_t^0$  и  $w_n^0$ , соответственно. (Эти величины

отвечают очевидным условиям:  $\int_0^r w_n^0 dr = \Delta b_n$ ;  $\int_0^r w_t^0 dr = \Delta b_t$ .) Связанный с этими

дислокациями дополнительный свободный объем в границе с учетом соотношений (1.87) и (1.88) определяется в общем виде выражением:

$$V^+ = \psi \frac{b}{\delta} (w_t^0 + w_n^0) = \psi_1 (w_t^0 + w_n^0). \quad (1.90)$$

В начальный момент времени свободный объем, сосредоточенный в ядре дислокации радиуса  $r_0$ , составляет

$$V_0^+ = \psi_1 b / r_0. \quad (1.91)$$

(При характерных значениях параметров  $\psi=1$ ;  $\delta=2b$ ;  $\psi_1=\psi b/\delta \approx 0.5$ ;  $r_0=2b$  величина  $V_0^+ \approx 0.25$ .) По мере «размывания» ядра его радиус  $r(t)$  растет, и в произвольный момент времени  $t$  свободный объем, связанный с ядром дислокации, будет определяться соотношением

$$V_r^+ = \psi_1 b / r(t). \quad (1.92)$$

(При  $r(t) = 100b$  величина  $V_r^+$  составляет  $5 \cdot 10^{-3}$ .)

Это означает, что в области ядра делокализуемой дислокации суммарный свободный объем границы  $V^S$  будет отличаться от исходного равновесного значения  $V_b$  на некоторую величину, зависящую от  $V_r^+$ . Точный расчет суммарного свободного объема произвольной границы в области ядра ДОН в настоящее время не представляется возможным. В связи с этим в работе принято простейшее предположение об аддитивности свободных объемов  $V_b$  и  $V_r^+$ :

$$V_r^S = V_b + V_r^+. \quad (1.93)$$

(Очевидно, что это приближение справедливо лишь для обычных (random) границ, имеющих углы разориентировки, далекие от специальных значений.) Разделив обе части (1.93) на  $\Delta V_m$  и вводя обозначения  $\alpha_r^S = V_r^S / \Delta V_m$ ,  $\Delta \alpha_r = V_r^+ / \Delta V_m$ , перейдем к более удобному параметру  $\alpha = V_b / \Delta V_m$  – относительному свободному объему границ зерен:

$$\alpha_r^S = \alpha + \Delta \alpha_r. \quad (1.94)$$

Выше были получены соотношения, позволяющие связать параметры зернограничной самодиффузии со значениями равновесного  $\alpha$  и избыточного  $\Delta \alpha$  свободного объема границ. Выражение для коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  в предельном случае малого избыточного свободного объема границ  $\Delta \alpha \ll \alpha$ ,  $\Delta \alpha < \alpha_A$  было представлено в виде (1.85):

$$D_b^* = D_b \exp(\Delta \alpha / \alpha_b); \quad \Delta \alpha / \alpha \ll 1, \Delta \alpha / \alpha_A < 1. \quad (1.95)$$

В другом случае, когда избыточный свободный объем границ зерен несколько превышает критический уровень ( $\Delta \alpha \geq \alpha_A$ ), диффузионные параметры границы соответствуют диффузионным параметрам расплава (см. (1.80)).

$$D_b^* = D_L \quad \Delta \alpha / \alpha_A \geq 1. \quad (1.96)$$

Подставляя в (1.95) и (1.96) полученное выше выражение (1.92), нетрудно определить зависимость коэффициента зернограничной диффузии в ядре делокализуемой дислокации  $D_{br}^*$  от ширины ее ядра  $r$ :

$$D_{br}^* = D_L, \quad r \leq r_A; \quad (1.97)$$

$$D_{br}^* = D_b \exp(r_B/r), \quad r > r_A. \quad (1.98)$$

Здесь параметр  $r_A$  характеризует размер области ядра дислокации, внутри которой суммарный свободный объем границы  $\alpha_r^S$  превышает критическое значение  $\alpha^*$ , т.е. области, где диффузионные параметры границы соответствуют диффузионным параметрам расплава. Величина  $r_A$  определяется из соотношения  $\alpha + \Delta\alpha_r = \alpha^*$  и с учетом (1.92) и (1.84) равна:

$$r_A = \psi_1 b / V_m (\alpha^* - \alpha) = \psi_1 b / V_m \alpha_A. \quad (1.99)$$

(При характерных значениях параметров  $\alpha=0.4$ ;  $\alpha^*=0.5$ ;  $\psi_1=0.5$ ;  $\Delta V_m=5 \cdot 10^{-2}$  радиус  $r_A=100b$ ).

Параметр  $r_B$  в выражении (1.98) может быть назван радиусом области диффузионного влияния дислокации. Действительно, в соответствии с (1.98) при радиусе ядра дислокации, отвечающем условию  $r_A < r < r_B$ , коэффициент диффузии границы  $D_{br}^*$  в области ядра дислокации существенно – на фактор  $\exp(r_B/r)$  – отличается от коэффициента диффузии вне ядра  $D_b$ . При радиусе ядра  $r$ , превышающем  $r_B$  ( $r > r_B$ ), это отличие становится не столь существенным и при  $r \gg r_B$ , очевидно,  $D_{br}^* \cong D_b$ . Величина параметра  $r_B$  в соответствии с (1.92) и (1.94) определяется соотношением:

$$r_B = \psi_1 b / \alpha_B V_m. \quad (1.100)$$

(При характерных значениях параметров  $\psi_1=0.5$ ;  $\alpha_B=0.02$ ;  $\Delta V_m=5 \cdot 10^{-2}$  величина радиуса  $r_B$  составляет  $500b$ ).

Оценим теперь среднее значение коэффициента зернограничной диффузии  $\langle D_{br}^* \rangle$  в области ядра делокализуемой дислокации при его «размывании» от начального радиуса  $r_0$  до произвольного размера  $r_1 > r_B$ . Для решения этой задачи условно разделим область  $[r_0, r_1]$  на три интервала  $[r_0, r_A]$ ,  $[r_A, r_B]$ ,  $[r_B, r_1]$  и назовем их интервалами  $l$ ,  $d$ ,  $s$ , соответственно. Примем, что внутри интервала  $l$  среднее значение коэффициента диффузии  $D_{bl}$  равно значению коэффициента диффузии в расплаве:

$$D_{bl}^* = D_L, \quad r < r_A; \quad \alpha > \alpha_A. \quad (1.101)$$

В области  $d$  среднее значение коэффициента зернограничной диффузии определяется из (1.95) с помощью приближенного выражения:

$$D_{bd}^* = D_b \frac{\alpha_B}{\alpha_A - \alpha_B} (e^{\alpha_A/\alpha_B} - e). \quad (1.102)$$

При указанных выше значениях параметров  $\alpha_B=0.02$ ;  $\alpha_A=0.1$  величина  $D_{bd}^*$  примерно равна  $36D_b$ .

В области  $s$  среднее значение коэффициента диффузии  $D_{bs}^*$  из (1.95) можно определить по формуле:

$$D_{bs}^* = D_b \frac{\alpha_B}{\alpha_B - \alpha_1} (e - e^{\alpha_1/\alpha_B}). \quad (1.103)$$

(При  $\alpha_1 \rightarrow 0$  из (1.96) получаем  $D_{bs}^* \cong 1.7D_b$ ).

Среднее значение коэффициента диффузии  $D_{bl}^*$  в области диффузионного влияния дислокации  $[r_0, r_B]$  определяется очевидным соотношением:

$$D_{bl}^* = \frac{D_{bl}^* D_{bd}^*}{D_{bl}^* (1 - r_A/r_B) + D_{bd}^* (r_A/r_B)}. \quad (1.104)$$

(При указанных выше значениях параметров и  $D_{bl}^* \gg D_{bd}^*$  величина  $D_{bl}^*$  составляет примерно  $45D_b$ ).

Среднее значение коэффициента зернограничной диффузии  $\langle D_{br}^* \rangle$  на всем интервале  $[r_0, r_1]$  может быть вычислено по формуле:

$$\langle D_{br}^* \rangle = \frac{D_{bl}^* D_{bs}^*}{D_{bl}^* (1 - r_B/r_1) + D_{bs}^* (r_B/r_1)}. \quad (1.105)$$

Оценим теперь характерное время  $t_1$ , в течение которого диффузионные свойства границы в области ядра упавшей в границу дислокации будут заметно отличаться от диффузионных свойств равновесной границы. Назовем этот параметр  $t_1$  временем влияния дислокации на диффузионные свойства границы (для краткости временем диффузионного влияния). В первом приближении величина  $t_1$  может быть оценена как время «размывания» ядра дислокации до характерного размера  $r_B$  [ $r_B$  – радиус диффузионного влияния (1.100)]. Значение  $t_1$  может быть вычислено по формуле:

$$t_1 = A_1 (r_B/b)^3 kT/D_{bl}^* \delta G. \quad (1.106)$$

Подставляя в (1.106) характерные значения параметров:  $A_1=10$ ;  $r_B=500b$ ;  $D_{bl}^*=45D_b$ ;  $D_b(T=0.5T_m)=3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $Gb^3/kT=100$ ;  $\delta=2b$ , получим:  $t_1=2 \cdot 10^{-1} \text{ с}$ .

Сравним время диффузионного влияния дислокации  $t_1$  с временем делокализации  $t_d$ . Величина  $t_d$ , как известно, представляет собой время, в течение которого исчезает электронно-микроскопический контраст от попавшей в границу дислокации. Это происходит при размывании ее ядра на характерное расстояние  $r_d$ , составляющее 1-3 экстинкционных размера. (Величина  $r_d$  составляет примерно  $6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ .) С учетом (1.89) и (1.106) отношение  $t_1/t_d$  может быть представлено в виде:

$$t_1/t_d = (r_B/r_d)^3. \quad (1.107)$$

При характерных значениях параметров  $r_B \cong 500$  б и  $r_d \cong 240$  б величина  $t_1/t_d$  составляет  $\sim 8$ . Это означает, что время диффузионного влияния дислокации может существенно превышать время ее делокализации. То есть спустя еще долгое время после исчезновения дифракционного контраста от попавшей в границу дислокации граница способна сохранять в области ядра высокую диффузионную проницаемость.

#### 1.4.4 Диффузионные свойства границ зерен, бомбардируемых потоками решёточных дислокаций

##### Кинетика накопления дефектов на границах зерен

При попадании в границу потока решеточных дислокаций в границе возникает система дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН), характеризующаяся линейной плотностью  $\rho_b$ , и продуктов их делокализации: скользящих и нормальных делокализованных дислокаций, характеризующихся локальной плотностью вектора Бюргерса  $w_n$  и  $w_t$ , соответственно. С этими дефектами связан дополнительный свободный объем  $V^+$ , величина которого в общем случае пропорциональна суммарной плотности дислокаций в границе  $w^\Sigma$ :

$$V^+ = \psi_1(\rho_b \Delta b_n + \rho_b \Delta b_t + w_t^0 + w_n^0). \quad (1.111)$$

Как будет показано ниже, величина  $w_n^0$  в случае БУГ не вносит вклада в величину свободного объема границ, поэтому выражение (1.111) может быть переписано в более простом виде:  $V^+ = \psi_1(\rho_b \Delta b + w_t^0)$ , где  $\Delta b = \Delta b_n + \Delta b_t$ .

Разделив обе части этого выражения на  $\Delta V_m$  и обозначив  $w_0 = \Delta V_m / \psi_1$ , а также  $\Delta b = \Delta b_n + \Delta b_t$ , перепишем его в виде соотношения для относительного свободного объема  $\Delta \alpha = V^+ / \Delta V_m$ :

$$\Delta \alpha = w^\Sigma / w_0 = (\rho_b \Delta b + w_t) / w_0. \quad (1.112)$$

Таким образом, задача определения величины избыточного свободного объема  $\Delta \alpha$  в границе, бомбардируемой решеточными дислокациями, сводится к задаче о кинетике накопления в границе ДОН и продуктов их делокализации.

##### Кинетика накопления ДОН

Линейная плотность ДОН  $\rho_b$  в границе, бомбардируемой потоком решеточных дислокаций, осуществляющих внутризеренную деформацию со скоростью  $\dot{\epsilon}_v$ , определяется кинетическим уравнением:

$$\dot{\rho}_b = \xi \dot{\epsilon}_v / b - \rho_b / t_1. \quad (1.113)$$

Здесь  $t_1$  – характерное время «распада» ядра ДОН на нормальные и скользящие делокализованные дислокации. Достаточно очевидно, что величина  $t_1$  в дефектной структуре границы, содержащей систему дислокаций ориентационного несоответствия, представляет собой время диффузионного «размывания» ядра делокализуемой дислокации на расстояние  $a$ , близкое к расстоянию между ДОН:  $a \sim \rho_b^{-1}$ . Характерное время такого «размывания» определяется выражением:

$$t_1 \cong A_1 a^3 kT / D_b^* \delta G \Omega. \quad (1.114)$$

Для оценки величины  $t_1$  в рассматриваемом случае необходимо учесть, что процесс делокализации осуществляется за счет диффузионного массопереноса в границе, содержащей избыточный свободный объем, и поэтому в выражении (1.114) величину  $D_b$  следует принять равной  $D_b^*$ . Подставляя в (1.114) равенство  $a = \rho_b^{-1}$  и  $D_b = D_b^*$ , перепишем его в виде

$$t_1 = A_1 kT / \rho_b^3 D_b^* \delta G \Omega \quad (1.115)$$

Величина коэффициента диффузии  $D_b^*$  определяется с помощью выражений (1.95)–(1.96) и (1.112). В общем случае  $D_b^*$  зависит от плотности ДОН  $\rho_b$  и от плотности вектора Бюргера делокализованных дислокаций  $w_n$  и  $w_t$ . Анализ этого общего случая дает весьма громоздкие выражения, и мы ограничимся здесь рассмотрением некоторых простых приближений.

Рассмотрим сначала случай, при котором плотность вектора Бюргера делокализованных дислокаций мала в сравнении с плотностью вектора Бюргера ДОН:  $\rho_b \Delta b \gg w_t$ . Тогда, в соответствии с (1.112), выражение для  $\Delta \alpha$  примет вид:

$$\Delta \alpha = \rho_b \Delta b / w_0. \quad (1.116)$$

Подставляя (1.116) в (1.95) и (1.96), представим выражение для коэффициента диффузии  $D_b^*$  в виде:

$$D_b^* = D_L, \quad \rho_b \Delta b > \alpha_A w_0; \quad (1.117)$$

$$D_b^* = D_b \exp(\rho_b \Delta b / \alpha_B w_0), \quad \rho_b \Delta b < \alpha_A w_0. \quad (1.118)$$

Решая систему уравнений (1.113)–(1.118), нетрудно определить параметры процесса накопления ДОН в границе и, в частности, стационарные значения плотности ДОН  $\rho_b^{st}$  и характерные времена «выхода» плотности ДОН на стационарные значения.

Для удобства дальнейшего изложения назовем «L-режимом» такой режим, при котором избыточный свободный объем границы превышает критическую величину  $\alpha_A$ , а коэффициент диффузии в границе соответствует коэффициенту диффузии L-фазы и

определяется выражением (1.117), и «S-режимом» – режим, при котором коэффициент диффузии определяется выражением (1.118).

В случае, когда реализуется L-режим, подставив (1.117) в (1.115) и далее в (1.113), получим выражение для стационарной плотности ДОН  $\rho_b^{st}$ :

$$(\rho_b^{st} \Delta b)_L = (\xi \dot{\epsilon}_v kT / D_L \delta G)^{1/4}. \quad (1.119)$$

Приравнивая  $(\rho_b^{st} \Delta b)_L$  к величине  $\alpha_A$ , найдем скорость внутризеренной деформации  $\dot{\epsilon}_{vA}$ , при превышении которой выполняется условие перехода в L-режим ( $\rho_b \Delta b > \alpha_A$ ):

$$\dot{\epsilon}_{vA} = (D_L \delta G / kT \xi A_1) (\alpha_A w_0)^4. \quad (1.120)$$

Характерное время  $t_{rA}$ , в течение которого плотность ДОН достигает стационарного значения  $\rho_b^{st} \Delta b$ , определяется из (1.114) подстановкой  $a = (\rho_b^{st})^{-1}$  и  $D_b = D_L$ :

$$t_{rA} = \frac{1}{(\xi \dot{\epsilon}_v)^{3/4}} \left( \frac{A_1 kT}{D_L \delta G} \right)^{1/4}. \quad (1.121)$$

При указанных в табл. 1.4 значениях параметров величина  $\dot{\epsilon}_{vA}$  составляет  $3 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ . Стационарная плотность ДОН при  $\dot{\epsilon}_v = 6 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1} > \dot{\epsilon}_{vA}$  равна  $\rho_b^{st} \Delta b \cong 1.2 \cdot 10^{-2}$ , а величина  $t_{rA}$  составляет  $\sim 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ c}$ .

В S-режиме, когда  $\rho_b \Delta b < \alpha_A$  и величина коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  определяется выражением (1.118), стационарная плотность ДОН ( $\rho_b^{st} \Delta b$ ), получаемая из (1.113) и (1.115), может быть вычислена по формуле:

$$4 \ln(\rho_b^{st} \Delta b) + (\rho_b^{st} \Delta b) / w_0 \alpha_B = \ln(\xi \dot{\epsilon}_v kT A_1 / D_b \delta G), \quad \rho_b^{st} \Delta b < \alpha_A w_0. \quad (1.122)$$

В случае  $D_b^* \approx D_b$  выражение (1.222) может быть представлено в более простом виде:

$$\rho_b^{st} \Delta b = (\phi_1 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/4}, \quad (1.122a)$$

где  $\phi_1 = \xi_1 A_1 (kT / G \Omega) (b^3 / \delta)$  - численный коэффициент.

Приравнивая, как и выше,  $\rho_b^{st} \Delta b$  к величине  $\alpha_A$ , найдем скорость внутризеренной деформации  $\dot{\epsilon}_{vB}$ , ограничивающую «сверху» интервал скоростей, где «работает» соотношение (1.122):

$$\dot{\epsilon}_{vB} = (D_b \delta G / kT \xi A_1) (\alpha_A w_0)^4 \exp(\alpha_A / \alpha_B). \quad (1.123)$$

Характерное время  $t_{rB}$ , за которое плотность ДОН выходит на стационарное значение, с учетом (1.115), (1.119) и (1.122), составляет

$$t_{rB} = \rho_b^{st} \Delta b / \xi \dot{\epsilon}_v t. \quad (1.124)$$

При указанных в табл. 1.4 значениях параметров величина  $\dot{\epsilon}_{vB}$  примерно равна  $4.4 \cdot 10^{-1}$ . При  $\dot{\epsilon}_v \cong 10 \text{ c}^{-1} < \dot{\epsilon}_{vB}$  значение  $\rho_b^{st} \Delta b$  составляет  $6.1 \cdot 10^{-3}$ , а величина  $t_{TB}$  равна  $1.2 \cdot 10^{-3}$  с; при  $\dot{\epsilon}_v = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  величина  $\rho_b^{st} \Delta b = 1.85 \cdot 10^{-3}$ , а  $t_{TB} = 3.7$  с.

Заметим, что скорость деформации  $\dot{\epsilon}_{vB}$  (1.123), ограничивающая «сверху» интервал скоростей, соответствующих S-режиму, не совпадает со скоростью  $\dot{\epsilon}_{vA}$  (1.120), ограничивающей «снизу» интервал скоростей, соответствующих L-режиму. Это связано с тем, что выражение (1.118), используемое для расчета коэффициента диффузии в области  $\alpha < \alpha^*$ , работает лишь при  $\rho_b \Delta b \ll \alpha_A w_0$ . Для оценки плотности дефектов в границах и расчета коэффициента диффузии в промежуточном интервале скоростей деформации  $\dot{\epsilon}_{vB} < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{vA}$  необходимо строгое решение указанной системы уравнений (1.112)–(1.118). Ясно, однако, что величина коэффициента деформационно-стимулированной диффузии  $D_b^*$  в этом интервале скоростей ограничена сверху значением  $D_L$  (при  $\dot{\epsilon} \cong \dot{\epsilon}_{vA}$ ), а снизу – величиной  $D_b^*$ , вычисляемой по формуле (1.118) при  $\dot{\epsilon} \cong \dot{\epsilon}_{vB}$ .

#### Кинетика накопления в границе продуктов делокализации ДОН

Кинетическое уравнение, описывающее процесс накопления в границе *скользящих компонент* делокализованных дислокаций  $w_t$ , имеет вид:

$$\dot{w}_t = \xi \dot{\epsilon}_v - w_t / t_2. \quad (1.126)$$

Величина  $t_2$  представляет собой характерное время «ухода» скользящих компонент делокализованных дислокаций с границ зерен. Можно указать несколько процессов, лимитирующих скорость такого «ухода». Прежде всего, это процесс зернограничного проскальзывания (ЗГП). Скользящие компоненты  $w_t$  могут взаимодействовать с зернограничным сдвигом и уходить со скоростью, пропорциональной скорости зернограничной деформации  $\dot{\epsilon}_b$ . В этом случае  $t_{2A} = 1 / \dot{\epsilon}_b$ . Выражение для скорости зернограничной деформации  $\dot{\epsilon}_b$  имеет вид:

$$\dot{\epsilon}_b = 10^2 (\sigma / G)^2 (G \Omega / kT) D_b^* \delta / d^2 b. \quad (1.127)$$

Кроме описанного механизма, связанного с ЗГП, возможен и чисто диффузионный механизм «ухода» скользящих дислокаций. Характерное время  $t_{TB}$  в этом случае может быть вычислено как время переползания «эффективной» дислокации с вектором Бюргерса  $\Delta b_t$  вдоль соседних граней зерна до места аннигиляции с такими же «дислокациями» с других границ

$$t_{2B}^{-1} = C_1 (G \Omega / kT) w_t \delta D_b^* / \Delta b_t d^2, \quad (1.128)$$

где  $C \cong 50$  – численный коэффициент.

Поскольку указанные процессы протекают в общем случае параллельно, для оценки характерного времени  $t_t$  следует использовать выражение

$$t_2 = t_{2A} t_{2B} / (t_{2A} + t_{2B}). \quad (1.129)$$

Значения  $t_{2A}$  и  $t_{2B}$  равны при  $w_t = w_t^* = 10^2(\sigma/G)^2/C_1$ . При характерных значениях параметров  $C_1=50$ ,  $(\sigma/G)=10^{-4} \div 10^{-3}$  величина  $w_t^*$  лежит в интервале  $2 \cdot (10^{-6} \div 10^{-8})$ . Эта величина столь незначительна, что практически всегда  $w_t \gg w_t^*$  и, следовательно,  $t_{2A} \gg t_{2B}$ . Это означает, что  $t_2 \cong t_{2B}$  и для приближенных оценок  $t_2$  следует использовать выражение (1.128).

Для того, чтобы определить характерное время  $t_2$  и оценить величину  $w_t$ , необходимо учесть зависимость коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  от плотности распределенных в границе дефектов. Выше мы рассмотрели случай, когда плотность дефектов в границе полностью определялась величиной  $\rho_b \Delta b$ . Рассмотрим теперь другой предельный случай, когда плотность делокализованных дислокаций гораздо выше плотности ДОН:  $w_t \gg \rho_b \Delta b$ .

Рассмотрим, как и выше, два режима диффузии: L-режим и S-режим. В рассматриваемом случае переход в L-режим осуществляется при плотности дефектов в границе, отвечающей условию  $w_t > \alpha_A w_0$ . Подставляя  $D_b^* = D_L$  в выражение (1.128), из (1.126) и (1.129) нетрудно определить стационарное значение плотности скользящих компонент делокализованных дислокаций:

$$w_t^{st} = (\xi \dot{\epsilon}_v kT / C_1 D_L \delta G)^{1/2} (\Delta b_t / b)(d/b), \quad w_t^s > \alpha_A w_0, \quad w_t^s > \rho_b \Delta b. \quad (1.130)$$

Из равенства  $w_t^{st} = \alpha_A w_0$ , как и выше, можно найти скорость деформации  $\dot{\epsilon}_{vc}$ , при превышении которой реализуется L-режим диффузии:

$$\dot{\epsilon}_{vc} = (C_1 D_L \delta G / kT \xi)(b / \Delta b)^2 (b/d)^2 (\alpha_A w_0)^2. \quad (1.131)$$

Характерное время  $t_{rc}$ , в течение которого плотность скользящих компонент делокализованных дислокаций выходит на стационарное значение  $w_t^{st}$ , определяется из (1.128) при  $w_t = w_t^{st}$  и  $D_b^* = D_L$ :

$$t_{rc}^{-1} = (\xi \dot{\epsilon}_v kT / G D_L \delta)^{1/2} (b/d). \quad (1.132)$$

При указанных в табл. 1.4 значениях параметров величина  $\dot{\epsilon}_{vc}$  составляет примерно  $6 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ , величина  $w_t^{st}$  при  $\dot{\epsilon} \cong 6 \cdot 10^2 > \dot{\epsilon}_{vc}$  приблизительно равна  $3.2 \cdot 10^{-2}$  и  $t_2 \cong 7 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ .

В S-режиме, который реализуется при условии  $w_t \ll \alpha_A w_0$ , выражение для коэффициента зернограницной диффузии имеет вид (1.118). Подставляя его в формулу (1.128), из (1.126) и (1.129) получим выражение для величины стационарной плотности вектора Бюргерса в границе:

$$2 \ln(w_t^{st} / w_0 \alpha_B) + (w_t^{st} / w_0 \alpha_B) = \ln \left( \frac{\xi \dot{\epsilon}_v (\Delta b_t / b)^2 (d/b)^2 kT}{C_1 D_b \delta G} \right). \quad (1.133)$$

В приближении  $D_b^* \approx D_b$  решение уравнения (1.333) может быть сильно упрощено и представлено в виде:

$$w_t^{st} = d(\phi_2 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/2}, \quad (1.133a)$$

где  $\phi_2 = (\xi_2 / C_1)(kT / G\Omega)(\delta / b)$  - численный коэффициент.

Из условия  $w_t^{st} = \alpha_A w_0$  нетрудно определить максимальную скорость деформации  $\dot{\epsilon}_{vD}$ , при которой «работает» соотношение (1.133):

$$\dot{\epsilon}_{vD} = \frac{C_1 D_b \delta G}{\xi (\Delta b_t / b)^2 (d/b)^2} (\alpha_A w_0)^2 \exp(\alpha_A / \alpha_B). \quad (1.134)$$

Характерное время  $t_{rD}$ , в течение которого величина  $w_t$  достигает своего стационарного значения  $w_t^{st}$ , определяется из (1.128) по формуле:

$$t_{rD} = w_t^{st} / \xi \dot{\epsilon}_v (\Delta b_t / b). \quad (1.135)$$

При указанных в табл. 1.4 значениях параметров  $\dot{\epsilon}_{vD} \cong 10 \text{ с}^{-1}$ . При  $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$  величина  $w_t^{st} = 7 \cdot 10^{-3}$  и  $t_{rD} \cong 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ . При  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , величина  $w_t^{st} = 10^{-3}$  и  $t_{rD} \cong 4 \text{ с}$ .

*Нормальные компоненты* делокализованных дислокаций ориентационного несоответствия, характеризуемые плотностью вектора Бюргерса  $w_n$ , образуют в границе дополнительную разориентировку  $\omega \sim w_n$ . Естественно предположить, что обусловленное этой дополнительной разориентировкой изменение угла разворота границы в случае обычной, далекой от специальной, разориентации границы не приводит к существенным изменениям ее структуры и свободного объема. В пользу этого предположения свидетельствует, в частности, тот хорошо известный экспериментальный факт, что свободная энергия обычных границ практически не зависит от угла их разориентировки. Если принять указанное предположение, то вкладом нормальных компонент делокализованных дислокаций  $w_n$  в величину связанного с дефектами дополнительного свободного объема  $V^+$  можно пренебречь:

$$V_n^* = \psi_1 w_n \cong 0. \quad (1.136)$$

Хотя нормальные компоненты делокализованных дислокаций и не оказывают влияние на диффузионные свойства границ зерен, их роль в поведении границ зерен весьма велика и здесь также необходимо хотя бы кратко рассмотреть кинетику их накопления на границах зерен в процессе внутризеренной деформации.

Кинетическое уравнение, описывающее этот процесс, имеет вид:

$$\dot{w}_n = \xi_3 \dot{\epsilon}_v - w_n / t_3. \quad (1.137)$$

Величина  $t_3$  представляет собой характерное время «ухода» нормальных компонент делокализованных дислокаций с границ зерен. Для того, чтобы оценить это время необходимо принять во внимание, что распределенные в границах зерен нормальные компоненты делокализованных дислокаций образуют дополнительный разворот на границе зерна, угол которого ( $\omega$ ) пропорционален  $w_n$ . Результат такого дополнительного разворота на границе зерна длины  $d$  может быть описан как образование двухосного дисклинационного диполя с мощностью  $\omega$  и с плечом  $d$ .

В первом приближении кинетика процесса диффузионной аккомодации таких дефектов может быть описана как процесс, контролируемый зернограницной диффузией переползания сверхдислокации с вектором Бюргерса  $V = \omega d$  до встречи с аналогичной дислокацией противоположного знака на расстоянии  $\sim d$  в поле напряжений, создаваемом этой сверхдислокацией:

$$t_3 \approx d / V_c, \quad (1.138)$$

где  $V_c = A_c (\sigma_i \Omega / kT) (b/d) (D_b^* / V)$ ,  $A_c = 2\pi / \ln(d/b) \sim 1$ .

Подставляя в указанные выражения значения  $\sigma_i = (GB/d)/2\pi$  и  $V = \omega d$ , получим:

$$t_3 = \left(\frac{d}{b}\right)^3 \frac{b^3}{\delta D_b^*} \frac{kT}{G\Omega}. \quad (1.139)$$

При характерных для НМК материалов значениях параметров  $d = 10^3 b$ ,  $G\Omega/kT_m = 50$ ,  $T = 0.5T_m$ , и равновесных значениях коэффициента зернограницной диффузии ( $D_{b0} = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $Q_b = 9 kT_m$ ), величина  $t_3$  примерно равна  $\sim 30$  с. Анализ формул для  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  показывает, что характерное время  $t_3$  при всех разумных значениях параметров, входящих в выражения для характерных времен релаксации, является самым большим, а процесс диффузионного ухода стыковых дефектов – самым медленным процессом возврата структуры границ зерен при отжиге после деформации.

## Диффузионные параметры границ зерен, бомбардируемых потоками решеточных дислокаций

Проведенный выше анализ кинетики накопления дефектов в границах позволяет перейти к более строгому описанию закономерностей деформационно-стимулированной диффузии в границах зерен.

Следуя полученным выше результатам, выделим два режима зернограницной диффузии: L-режим и S-режим, соответствующие высоким и низким скоростям деформации. В L-режиме коэффициент диффузии в границе равен коэффициенту диффузии в расплаве:

$$D_b^* = D_L \quad \text{при } \dot{\epsilon} > \min\{\dot{\epsilon}_{vA}, \dot{\epsilon}_{vC}\}. \quad (1.140)$$

В S-режиме коэффициент деформационно-стимулированной диффузии  $D_b^*$  пропорционален коэффициенту равновесной диффузии  $D_b$  и экспоненциально зависит от суммарной плотности дефектов в границе  $w^\Sigma$ :

$$D_b^* = D_b \exp(w^\Sigma / w_0 \alpha_B) \quad \text{при } \dot{\epsilon}_v < \min\{\dot{\epsilon}_{vB}, \dot{\epsilon}_{vD}\} \quad (1.141)$$

Отметим, что при малых размерах зерен  $d < d_1$  выполняется приближенное равенство  $w^\Sigma \cong \rho_b \Delta b$ , а при  $d > d_1$  для оценки  $w^\Sigma$  можно пользоваться соотношением  $w^\Sigma \cong w_t$ . Величина  $d_1$  определяется из равенства  $\rho_b \Delta b = w_t$  и имеет вид:

$$d_1 = \frac{b}{\Delta b_t} \frac{1}{\rho_b \Delta b} (C_1 A_1)^{1/2}. \quad (1.142)$$

При характерных значениях параметров, указанных в табл. 1.4, и  $\rho_b \Delta b \cong 4.5 \cdot 10^{-3}$  величина  $d_1$  приблизительно равна  $10^4 b \cong 2.5$  мкм.

Таким образом, в материалах с размером зерна  $d > d_1$ , где  $w^\Sigma \cong w_t^{st}$ , выражение (1.141) для  $D_b^*$  принимает вид:

$$D_b^* = D_b \exp(w_t^{st} / w_0 \alpha_B), \quad \dot{\epsilon}_v < \dot{\epsilon}_{vD} \quad (1.143)$$

В материалах с мелким зерном ( $d < d_1$ ), где  $w^\Sigma \cong \rho_b \Delta b$ , коэффициент деформационно-стимулированной диффузии (1.141) может быть приближенно вычислен по формуле:

$$D_b^* = D_b \exp(\rho_b^{st} \Delta b / w_0 \alpha_B); \quad \dot{\epsilon}_v < \dot{\epsilon}_{vB}. \quad (1.144)$$

### 1.4.5 Влияние потоков решеточных дислокаций на диффузионные свойства границ зерен

Кратко рассмотрим здесь один из важнейших вопросов теории деформационно-стимулированной зернограницной диффузии, решение которого имеет принципиальное значение для понимания процессов, протекающих в границах при деформации и отжиге.

Этот вопрос был сформулирован еще в классической работе Памфри и Гляйтера [3] и до настоящего времени ответ на него не был сформулирован отчетливо. Суть дела состоит в том, что при повышенных температурах  $T \geq 0.5T_m$ , характерных для условий высокотемпературной деформации и рекристаллизации, процесс делокализации ядер решеточных дислокаций в границах должен осуществляться чрезвычайно быстро, за времена  $t_d$ , существенно меньшие, чем характерные времена процессов деформации  $t_e \sim \dot{\epsilon}^{-1}$  и процессов миграции  $t_m = \Delta d / V_m$ . (Для нержавеющей стали при  $T = 1050^\circ\text{C}$  величина  $t_d$  составляет  $10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ). В связи с этим возникает очевидный вопрос: каким образом столь быстро протекающий процесс делокализации может оказывать влияние на (гораздо более медленные) процессы зернограничного проскальзывания и миграции границ зерен?

Этот вопрос находит естественное решение в рамках предложенной выше модели. Действительно, характерное время делокализации  $t_d$  единичной дислокации в границе при  $T > 0.5T_m$  весьма мало:  $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ c}$ . Время ее диффузионного влияния несколько выше, но, как правило, не превышает  $t_d$  более чем на порядок. Это означает, что делокализация одной дислокации не может оказать «долговременного» влияния на диффузионные свойства границы зерна.

Принципиально иная ситуация имеет место, когда границу зерна непрерывно бомбардирует поток решеточных дислокаций  $I_v$ . (При деформации этот поток пропорционален скорости  $\dot{\epsilon}_v$  внутривзеренной деформации:  $I_v \sim \dot{\epsilon}_v / b$  [103], а при рекристаллизации поток пропорционален скорости миграции  $V_m$  и плотности  $\rho_v$  распределенных в объеме дислокаций:  $I_v = V_m \rho_v$ ). В результате делокализации этих дислокаций в границе накапливаются продукты делокализации ДОН и связанный с этими дефектами дополнительный свободный объем  $\Delta V$ . Плотность дефектов в границе и величина связанного с ними дополнительного свободного объема  $\Delta V$  через время  $t_r$ \*) достигает некоторого стационарного значения  $\Delta V^+$ . Это приводит к (стационарному) изменению структуры границы и к существенному изменению ее диффузионных свойств.

Таким образом, ответ на поставленный вопрос может звучать следующим образом: при повышенных температурах делокализация действительно осуществляется весьма быстро, однако в результате делокализации в границе накапливаются дефекты, изменяющие ее свободный объем и, соответственно, изменяющие ее диффузионные свойства.

---

\*) Как было показано выше, характерная величина  $t_r$  при  $\dot{\epsilon}_v = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  составляет:  $t_r \approx 1 \text{ c}$ .

### **1.5 Выводы. Система основных уравнений теории неравновесных границ зерен**

Кратко суммируем основные результаты, касающиеся характеристик неравновесных границ зерен, применимые к описанию поведения неравновесных границ зерен в НМК металлах.

В рамках теории неравновесных границ зерен (НГЗ) причиной изменения диффузионных свойств границ и связанных с этим особенностей протекания диффузионно-контролируемых процессов эволюции микроструктуры является изменение свободного объема границ  $\alpha$  вследствие попадания в границы различных дефектов (вакансий, атомов примеси, дислокаций), приносящих в границы дополнительный свободный объем  $\Delta\alpha$ . Таким образом, при решении задач о поведении НГЗ вместо обычного значения коэффициента зернограницной диффузии  $D_b(\alpha)$  необходимо использовать коэффициент диффузии в неравновесных границах зерен  $D_b^*(\alpha+\Delta\alpha)$ :

$$D_b(\alpha) \rightarrow D_b^* = D_b^*(\alpha + \Delta\alpha). \quad (1.145)$$

Для того, чтобы определить конкретный вид зависимости коэффициента зернограницной диффузии  $D_b^*$  от параметров внешних условий – величины  $\epsilon$  и скорости  $\dot{\epsilon}$  деформации, температуры и давления – необходимо построить модели, описывающие причины возникновения и кинетику накопления избыточного свободного объема на границах зерен. Модели должны описывать зависимость избыточного свободного объема границ зерен от основных факторов, приводящих к его изменению:

$$\Delta\alpha = f_2(\dot{\epsilon}, \epsilon, T, t) \quad (1.146).$$

Одним из основных процессов, оказывающих существенное влияние на величину избыточного свободного объема границ зерен, является процесс взаимодействия границ зерен с решеточными дислокациями, сопровождающийся делокализацией ядер решеточных дислокаций. При таком взаимодействии в границах зерен образуются дислокации ориентационного несоответствия (ДОН) и продукты их делокализации. Эти дефекты оказывают определяющее влияние на свойства границ зерен. Делокализуемые дислокации отдают свой свободный объем границам и меняют их энергию и диффузионные свойства. При этом энергия меняется незначительно (максимум на несколько процентов) – ее величина линейно зависит от уровня избыточного свободного объема, а коэффициент диффузии меняется существенно – в сотни и тысячи раз, поскольку его значение экспоненциально зависит от  $\Delta\alpha$ .

Как будет показано ниже, распределенные в границах зерен дефекты создают близкодействующие ( $w_t$  и  $\rho_b$ ) и далекодействующие ( $w_n$ ) поля внутренних напряжений, которые оказывают влияние на протекание внутризеренной деформации.

Аккумулирующиеся на границах зерен и в стыках дефекты влияют на подвижность границ и таким образом изменяют характер их миграции.

В связи с исключительной ролью, которую играют внесенные в границы зерен решеточные дислокации в процессах возврата, рекристаллизации и деформации НМК материалов, приведем здесь систему уравнений, ранее уже полученных, описывающих кинетику накопления описанных дефектов в границах зерен. К этой системе уравнений мы будем ниже неоднократно обращаться при решении конкретных задач описания поведения НМК материалов.

(1) Температурная зависимость коэффициента зернограницной диффузии в неравновесных границах зерен:

$$D_b^* = D_{b0}^* \exp(-Q_b^*/kT) \quad (1.147)$$

(2) Выражение для расчета энергии активации диффузии в неравновесных границах зерен:

$$Q_b^* = W_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + W_2([\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)]^{1/2} - 1) + Q_L \quad (1.148)$$

(3) Выражение для расчета предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии в неравновесных границах зерен:

$$D_{b0}^* = \phi D_{L0} \exp(Z_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + Z_2([\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)]^{1/2} - 1)) \quad (1.149)$$

(4) Уравнение, связывающее величину избыточного свободного объема границ зерен  $\Delta\alpha$  с плотностью распределенных в границе дефектов (плотностью ДОН  $\rho_b$  и плотностью вектора Бюргерса скользящих компонент делокализованных дислокаций  $w_t$ ):

$$\Delta\alpha = (\rho_b \Delta b + w_t) / w_0. \quad (1.150)$$

(5) Уравнение, описывающее кинетику накопления дислокаций ориентационного несоответствия в границах зерен при наличии потока решеточных дислокаций  $I$ :

$$\dot{\rho}_b = I - \rho_b / t_1. \quad (1.151)$$

(6) Уравнение, описывающее кинетику накопления скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций:

$$\dot{w}_t = \rho_b \Delta b_t / t_1 - w_t / t_2. \quad (1.152)$$

(7) Уравнение, описывающее кинетику накопления нормальных компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций:

$$\dot{w}_n = \rho_b \Delta b_n / t_1 - w_n / t_3. \quad (1.153)$$

Как было показано выше в силу равенства  $\omega = \sum_{i=1}^k w_n^i = \psi w_n$  это уравнение описывает также кинетику накопления дисклинаций в стыках зерен ( $n$  – число сопрягающихся в стыках границ,  $\psi$  - численный коэффициент  $\sim 0.01 \div 0.1$ ).

(8) Выражение, описывающее время диффузионного ухода из границы дислокаций ориентационного несоответствия:

$$t_1 = A_1 kT / (\rho_b \Delta b)^3 D_b^* \delta G \quad (1.154).$$

(9) Выражение, описывающее время диффузионного ухода из границы скользящих компонент делокализованных дислокаций:

$$t_2 = (d/b)^2 kT / C_1 w_1 D_b^* \delta G. \quad (1.155)$$

(10) Выражение, описывающее время диффузионного ухода из стыков зерен дисклинационных дефектов, связанных с нормальными компонентами делокализованных дислокаций:

$$t_3 = A_1 (d/b)^3 kT / D_b^* \delta G \quad (1.156)$$

Как уже отмечалось, полученные уравнения позволяют решать разнообразные задачи, касающиеся поведения неравновесных границ зерен, в частности в НМК материалах и описывать изменения свойств НМК материалов в различных условиях.

Эффективность теории, особенно в такой прикладной науке, как материаловедение, определяется возможностью, сохраняя концептуальное «ядро» теории и модифицируя лишь ее «мантию», находить подходы к решению разнообразных практических задач. Под «решением» в этом случае понимается создание следующего «комплекса» элементов: (А) – создание качественной модели, обеспечивающей «понимательное» описание рассматриваемого явления на языке теории, и (Б) – создание на основе качественной модели количественного описания, по возможности, завершающегося простой «формулой», допускающей экспериментальную проверку. Основной задачей, которую решают такого рода модели и «формулы», состоит в том, чтобы уловить основные факторы, определяющие характер изучаемого процесса, и помочь экспериментаторам наметить направления дальнейших исследований.

Далее кратко рассмотрим несколько решенных таким образом задач, ограничившись описанием проблемы, «подхода» и полученной «формулы». Более подробное описание этих результатов можно ниже, в данном пособии, а также в соответствующих работах, опубликованных сотрудниками отдела Физики металлов НИФТИ ННГУ.

Прежде чем перейти к описанию конкретных моделей, обсудим вопрос о причинах возникновения неравновесности границ зерен в НМК материалах, полученных методами интенсивного пластического деформирования.

Прежде всего, это исходная (initial) неравновесность, возникшая в процессе формирования границ зерен при деформации. После завершения деформации в границах зерен остается некоторая избыточная плотность «не усвоенных» границами дислокаций и продуктов их делокализации. Плотность этих дефектов зависит от величины деформации за цикл, числа циклов, скорости деформации и температуры деформации.

При вылеживании материала даже при комнатной температуре происходят процессы возврата дефектов и соответствующее снижение величины свободного объема и уровня неравновесности. Через некоторое время исходная неравновесность границ может быть полностью утрачена и диффузионно-контролируемые свойства такого материала существенно изменятся. «Исходная неравновесность» существенно влияет на развитие процессов возврата и рекристаллизации в НМК материалах. С ней, в частности, связан интересный эффект аномального роста зерен.

Вторым источником неравновесности границ НМК материалов является миграция границ, при которой распределенные в матрице дислокации попадают в движущуюся границу. Эта «миграционная неравновесность» особенно важна в случаях, когда наблюдается интенсивный рост зерен - в чистых металлах и в квазиоднофазных сплавах, содержащих недостаточную для стабилизации границ объемную долю дисперсных частиц.

И, наконец, третий источник неравновесности - активная внутризеренная деформация, осуществляющаяся под действием внешнего напряжения. Этот источник неравновесности не «работает» не только в НМК материалах, однако его рассмотрение важно для анализа высокоскоростной сверхпластичности.

Итак, в НМК материалах «работает» несколько источников неравновесности границ зерен. Однако, и, это важно подчеркнуть, для них характерна высокая скорость процессов «возврата» - устранения неравновесности. Это связано с малым размером зерна НМК материалов и обусловленной этой малой характерной длиной пути аккомодационного диффузионного массопереноса. Таким образом, неравновесность границ зерен в НМК материалах будет ярко проявляться: (а) при относительно больших (субмикронных) размерах зерен, (в) при относительно низких температурах, (с) при больших потоках дефектов падающих на границу, (т.е. при высоких скоростях миграции границ, либо при высоких скоростях деформации).

## РАЗДЕЛ II. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

### **2.1 Эффект ускорения зернограничной диффузии при сверхпластичности нано- и микрокристаллических сплавов**

Как известно, явление сверхпластичности (СП) связано с развитием зернограничного проскальзывания (ЗГП), особого механизма деформации, который “включается” при повышенных температурах и особенно эффективно работает в мелкозернистых материалах. Как показано в [1-5], для развития ЗГП необходима эффективная аккомодация проскальзывания в стыках зерен и особое неравновесное состояние границ зерен. Выражение для скорости сверхпластической деформации  $\dot{\varepsilon}$  имеет вид [2]:

$$\dot{\varepsilon} = A \left( \frac{\sigma}{G} \right)^{1/m} \left( \frac{b}{d} \right)^p D_b^* \left( \frac{G\delta}{kT} \right), \quad (1)$$

Где  $b$  – вектор Бюргерса,  $\delta \sim 2b$  – ширина границы зерна (ГЗ),  $D_b^* = D_{b0}^* \exp(-Q_b^*/kT)$  – коэффициент зернограничной диффузии,  $D_{b0}^*$  – предэкспонента,  $Q_b^*$  – энергия активации зернограничной диффузии,  $d$  – размер зерна,  $m$  – коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения,  $\sigma$  – напряжение течения,  $G$  – модуль сдвига.

Для зернограничной деформации  $m = 0,5$  и  $p=2$  [3], но поскольку в условиях СП кроме ЗГП в деформацию вносит вклад и внутризеренное дислокационное скольжение, то, как правило, в реологическом уравнении сверхпластичности (1) показатель  $m$  не равен 0,5, а меняется от 0,3 до 0,5 [2].

Обычно предполагается, что коэффициент зернограничной диффузии при заданной температуре сверхпластичности – постоянная величина, не зависящая от  $\dot{\varepsilon}$ , и при расчетах скорости деформации по формуле (1) используется равновесное (табличное) значение  $D_b = D_{b0} \exp(-Q_b/kT)$ . При этом, как правило, наблюдается несовпадение теоретических и экспериментальных значений  $\dot{\varepsilon}$ : экспериментальная величина скорости деформации оказывается на один - два порядка выше расчетной. Это несоответствие обычно компенсируют вариацией коэффициента  $A$ , или объясняют нестабильностью зеренной структуры (изменением  $d$  в процессе деформации). Однако в целом ряде случаев различие экспериментальных и расчетных значений столь существенно, что его трудно объяснить неточностью подгоночных параметров. Особенно ярко это несоответствие проявляется в условиях высокоскоростной сверхпластичности [4].

На наш взгляд, отмеченная проблема может быть легко решена на основе теории неравновесных границ зерен (ТНГЗ) [5]. В ТНГЗ показано, что в условиях

сверхпластической деформации коэффициент зернограничной диффузии может существенно зависеть от скорости деформации. Для того чтобы “уловить” эту зависимость необходимо имеющиеся экспериментальные данные по сверхпластичности проанализировать не традиционным способом, (при котором вводится предположение о постоянстве  $D_b$  и  $Q_b$ ), а иначе, с учетом представлений о зависимости коэффициента зернограничной диффузии от состояния границ зерен и их свободного объема [6]. Для этого, подставляя в выражение (1) экспериментально полученные значения  $m$ ,  $\dot{\epsilon}$ ,  $\sigma$ ,  $d$  и другие легко измеряемые в эксперименте параметры и принимая  $A = \text{const}$  [7], можно определить зависимость коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  от скорости деформации  $\dot{\epsilon}$ :

$$D_b^* = \frac{\dot{\epsilon} b^2}{A} \left( \frac{G}{\sigma} \right)^{1/m} \left( \frac{d}{b} \right)^p \left( \frac{kT}{G\Omega} \right). \quad (2)$$

Для такого анализа, в качестве примера, используем результаты исследований высокоскоростной сверхпластичности НМК алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Sc [8] и 1570 [7]. Необходимые для оценки  $D_b^*$  и  $Q_b^*$  значения переменных  $\dot{\epsilon}$ ,  $\sigma$  и  $m$  приведены в табл. 1 и 2,  $A=100$  [7]. Из табл. 1 видно, что в НМК алюминиевом сплаве Al-Mg-Sc [8] в условиях сверхпластической деформации имеет место ускорение зернограничной диффузии – при увеличении скорости деформации от  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $10^0 \text{ с}^{-1}$  ( $T = 673 \text{ К}$ ) коэффициент зернограничной диффузии повышается примерно на два порядка.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения  $\sigma$  и  $\dot{\epsilon}$  и результаты аналогичных оценок  $D_b^*$  для сверхпластичного НМК сплава 1570 [9]. Из табл. 2 видно, что при температуре  $T = 723 \text{ К}$  при увеличении скорости деформации от  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $1.4 \text{ с}^{-1}$  наблюдается повышение коэффициента зернограничной диффузии в 60 раз.

Приведенные результаты хорошо согласуются с результатами единственной экспериментальной работы, где проведены непосредственные измерения диффузионной проницаемости границ в условиях структурной сверхпластичности [10]. В этой работе показано, что в сплаве Zn-22%Al, деформируемом при температуре  $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$  при изменении скорости деформации от  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  до  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  величина коэффициента зернограничной диффузии возросла на 2 порядка: от  $1,28 \cdot 10^{-9}$  до  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , соответственно.

Перейдем к объяснению изложенных выше результатов.

Как уже отмечалось, в рамках ТНГЗ при сверхпластичном течении параметры зернограничной диффузии зависят от параметров потоков решеточных дислокаций, осуществляющих внутризеренную деформацию и бомбардирующих ГЗ.

Накапливающиеся в ГЗ дефекты изменяют их свободный объем на величину  $\Delta\alpha$ . При малых изменениях свободного объема, в соответствии с [5], величина коэффициента зернограничной диффузии может быть представлена в виде  $D_b^* = D_b \exp(\Delta\alpha/\alpha_B)$ ,  $\alpha_B$  – параметр, величина которого зависит от исходного свободного объема ГЗ и термодинамических констант материала. Величина  $\Delta\alpha$  в первом приближении пропорциональна стационарной плотности распределенных в границе зерна дефектов:  $\Delta\alpha = (\rho_b^{st} \Delta b + w_t^{st})/w_0$ . Значения  $\rho_b^{st} \Delta b$  и  $w_t^{st}$  имеют вид [5]:

$$\rho_b^{st} \Delta b = \phi_1 \dot{\epsilon}_v^{1/4}. \quad (3)$$

$$w_t^{st} = \phi_2 \dot{\epsilon}_v^{1/2}, \quad (4)$$

где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  - параметры материала. Подставляя эти выражения в формулу для  $D_b^*$  получим:

$$D_b^* = D_b \exp(\phi_1 \dot{\epsilon}_v^{1/4} + \phi_2 \dot{\epsilon}_v^{1/2}) \quad (\Delta\alpha < \alpha) \quad (5)$$

При большой плотности дефектов в границе зерна, возникающей при очень высоких скоростях деформации, когда  $\alpha + \Delta\alpha \geq \alpha^*$ , значение коэффициента диффузии  $D_b^*$  приближается к величине коэффициента диффузии в расплаве  $D_L$  [5]:

$$D_b^* = D_L \quad (\alpha + \Delta\alpha \geq \alpha^*). \quad (6)$$

Теоретическая зависимость  $D_b^*(\dot{\epsilon}_v)$ , отражающая поведение, описанное выражениями (5) и (6) имеет характерный s-образный вид: при малых и больших  $\dot{\epsilon}$  величина  $D_b^*$  не зависит от скорости деформации, а при промежуточных значениях  $\dot{\epsilon}$  коэффициент зернограничной диффузии интенсивно нарастает с увеличением скорости деформации [6].

Воспользовавшись уравнениями (5)-(6) можно рассчитать зависимость коэффициента зернограничной диффузии от скорости СП деформации. Результаты расчетов для сплава Al-3%Mg-0.2%Sc приведены в табл. 1, для сплава 1570 - в табл. 2. (Расчет для сплава Zn-22%Al ( $T = 523$  K) приведен в [5]). Необходимые для расчетов значения параметров, приведены в [5; 10].

Как видно из табл. 1 и 2 предложенная элементарная модель удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости коэффициента зернограничной диффузии от скорости сверхпластической деформации.

Таблица 1. Влияние скорости деформации на параметры зернограницной диффузии в НМК сплаве Al-3Mg-0.2Sc ( $d=4\cdot 10^{-6}$  м,  $T=673$  К) [6]

$\dot{\epsilon}$ , с <sup>-1</sup>	$\sigma^*$ , МПа	$m$	$D_b^*$ , м <sup>2</sup> /с	$D_{b0}^*$ , м <sup>2</sup> /с	$Q_b^*$ , кТ <sub>м</sub>	$D_b^*$ (теор.), м <sup>2</sup> /с
$3\cdot 10^{-4}$	5.5		$2.58\cdot 10^{-11}$	$8.74\cdot 10^{-5}$	10.8	$2.75\cdot 10^{-11}$
$1\cdot 10^{-3}$	8	0.34	$3.5\cdot 10^{-11}$	$6.76\cdot 10^{-6}$	8.8	$3.4\cdot 10^{-11}$
$3\cdot 10^{-3}$	11	0.22	$4.0\cdot 10^{-11}$	$6.37\cdot 10^{-6}$	8.6	$4.23\cdot 10^{-11}$
$1\cdot 10^{-2}$	15.5	0.37	$6.7\cdot 10^{-11}$	$3.49\cdot 10^{-6}$	7.6	$9.27\cdot 10^{-11}$
$3\cdot 10^{-2}$	28	0.55	$1.0\cdot 10^{-10}$	$2.83\cdot 10^{-6}$	7.3	$1.14\cdot 10^{-10}$
$1\cdot 10^{-1}$	48	0.41	$1.1\cdot 10^{-10}$	$2.73\cdot 10^{-6}$	7.3	$1.1\cdot 10^{-10}$
$3\cdot 10^{-1}$	78	0.42	$1.2\cdot 10^{-10}$	$2.51\cdot 10^{-6}$	7.2	$1.16\cdot 10^{-10}$
$1\cdot 10^0$	101	0.23	$2.3\cdot 10^{-10}$	$1.11\cdot 10^{-6}$	6.1	$2.36\cdot 10^{-10}$

Таблица 2. Влияние скорости сверхпластической деформации на диффузионные свойства границ зерен в НМК-РКУП сплаве 1570 ( $d_0\sim 1$  мкм,  $d_{сн}=3.1-5.8$  мкм,  $T=723$ К) [7]

$\dot{\epsilon}$ , с <sup>-1</sup>	$\sigma^*$ , МПа	$m$	$D_b^*$ , м <sup>2</sup> /с	$D_{b0}^*$ , м <sup>2</sup> /с	$Q_b^*$ , кТ <sub>м</sub>	$D_b^*$ (теор.), м <sup>2</sup> /с
-	-		$7.74\cdot 10^{-11}$	$8.74\cdot 10^{-5}$	10.8	$7.78\cdot 10^{-11}$
$1.4\cdot 10^{-3}$	10	0.11	$2.03\cdot 10^{-11}$	$7.79\cdot 10^{-6}$	9.9	$2.21\cdot 10^{-11}$
$1.4\cdot 10^{-2}$	13	0.23	$1.21\cdot 10^{-10}$	$5.27\cdot 10^{-6}$	8.3	$1.18\cdot 10^{-10}$
$5.6\cdot 10^{-2}$	18	0.44	$2.51\cdot 10^{-10}$	$2.34\cdot 10^{-6}$	7.1	$2.46\cdot 10^{-10}$
$1.4\cdot 10^{-1}$	27	0.34	$2.79\cdot 10^{-10}$	$2.01\cdot 10^{-6}$	6.9	$2.74\cdot 10^{-10}$
$5.6\cdot 10^{-1}$	43	0.45	$4.41\cdot 10^{-10}$	$9.59\cdot 10^{-7}$	6.0	$4.17\cdot 10^{-10}$
$1.4\cdot 10^0$	65		$4.82\cdot 10^{-10}$	$8.14\cdot 10^{-7}$	5.8	$4.58\cdot 10^{-10}$

## 2.2. Влияние размера зерна и структурного состояния границ зерен на параметры сверхпластичности нано- и микрокристаллических сплавов

Как известно, структурная сверхпластичность (СП) – это способность поликристаллических материалов с ультрамелким зерном (менее  $d \sim 10$  мкм) проявлять высокую пластичность и достигать при испытаниях на растяжение удлинений до сотен процентов [1-3]. Основное реологическое уравнение сверхпластического течения обычно представляют в виде [3]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_b + \dot{\epsilon}_v, \quad (1)$$

где  $\dot{\epsilon}_b$  и  $\dot{\epsilon}_v$  - скорость зернограницной и внутризеренной деформации, соответственно.

Для описания скорости зернограницной деформации  $\dot{\epsilon}_b$  обычно используют уравнение [3]:

$$\dot{\epsilon}_b = A_b \left( \frac{\sigma}{G} \right)^2 \left( \frac{b}{d} \right)^2 \left( \frac{G\delta}{kT} \right) D_b^*, \quad (2)$$

где  $A_b \sim 100$ ,  $\sigma$  – напряжение течения,  $G$  – модуль сдвига,  $b$  – вектор Бюргерса,  $d$  – размер зерен,  $\delta$  – ширина границы зерна (ГЗ),  $D_b^*$  – коэффициент зернограницной диффузии.

Скорость внутризеренной деформации определяется выражением:

$$\dot{\epsilon}_v = A_D (\sigma/G)^n (D_v/b^2)(G\Omega/kT), \quad (3)$$

где  $A_D$  – постоянная Дорна,  $D_v$  – коэффициент объемной диффузии,  $n$  – показатель в уравнении степенной ползучести ( $n = 3-6$ ).

Как видно из уравнений (1)-(3), чем меньше размер зерна материала, тем выше скорость зернограницной деформации  $\dot{\epsilon}_b$  и, в целом, скорость сверхпластической деформации.

Вместе с тем, в ряде работ обнаружено, что наиболее высокие показатели сверхпластичности наблюдаются не в самых мелкозернистых материалах, а в материалах с некоторым оптимальным – “промежуточным” размером зерен [4]. Объяснение этого явления – «наличия» оптимального размера зерна для сверхпластической деформации является целью настоящей работы.

Как известно, основным механизмом сверхпластической деформации является зернограницное проскальзывание (ЗГП). Для реализации ЗГП необходимо обеспечить условия, при которых одновременно реализуются (1) «сдвиги» по ГЗ (так называемое «собственное ЗГП») и (2) аккомодация этих «сдвигов» в тройных стыках [1-3]. Известно, что условием обеспечения эффективной аккомодации ЗГП в стыках зерен, является мелкозернистая структура [3]. Иначе обстоит дело с обеспечением «собственного» ЗГП

[5]. Условием его развития является возможность поддержания при деформации неравновесного состояния ГЗ [3; 5; 6]. В условиях сверхпластичности это оказывается непростой задачей, поскольку при характерных для СП высоких температурах и малых скоростях деформации, в границах зерен осуществляется быстрый возврат равновесных значений коэффициента зернограницной диффузии. В [5] было показано, что кинетика возврата диффузионных свойств ГЗ в некоторых случаях зависит от размера зерна. При этом в материале с более крупным зерном возврат осуществляется заметно медленнее, чем в мелкозернистом материале.

Таким образом, измельчение зерен хотя и способствует облегчению процесса аккомодации ЗГП, однако препятствует поддержанию неравновесного состояния границ зерен. Конкуренция этих процессов и является причиной появления эффекта оптимального размера зерна  $d_{\text{опт}}$  при сверхпластической деформации. Перейдем теперь к вычислению величины  $d_{\text{опт}}$ .

В процессе деформации на ГЗ падает поток решеточных дислокаций, интенсивность которого пропорциональна  $\dot{\epsilon}_v$ . В границах зерен накапливаются дислокации ориентационного несоответствия (ДОН) с плотностью  $\rho_b$  и вектором Бюргерса  $\Delta b$  и скользящие компоненты делокализованных дислокаций с плотностью вектора Бюргерса  $w_t$ . Внесенные в границу дефекты изменяют ее свободный объем  $\Delta\alpha$ :

$$\Delta\alpha = (w_t^{\text{st}} + \rho_b^{\text{st}} \Delta b) / w_0, \quad (4)$$

где  $w_0 \sim 0.1$  – геометрический параметр. Величина коэффициента зернограницной диффузии в этих условиях оказывается зависящей от величины избыточного свободного объема  $\Delta\alpha$  и следовательно, от плотности внесенных дефектов:

$$D_b^* = D_b \exp(\Delta\alpha / \alpha_b) = \exp\{(\rho_b \Delta b + w_t) / \alpha_b w_0\}, \quad (5)$$

где  $\alpha_b$  – параметр, зависящий от термодинамических характеристик материала и величины равновесного свободного объема границ зерен [5].

Уравнения для стационарной плотности дефектов  $\rho_b^{\text{st}} \Delta b$  и  $w_t^{\text{st}}$  в неравновесных границах зерен имеют вид [5]:

$$\rho_b^{\text{st}} \Delta b = (\phi_1 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/4}, \quad w_t^{\text{st}} = d(\phi_2 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $\phi_1 = \xi_1 b^3 A_1 kT / G \Omega \delta$ ,  $\phi_2 = \xi_2 kTb / C_1 G \Omega \delta$  – численные коэффициенты.

Как видно из этих выражений, стационарная плотность ДОН  $\rho_b^{\text{st}}$  не зависит от размера зерна  $d$ , а стационарная плотность  $w_t^{\text{st}}$  пропорциональна  $d$ .

Подставляя (6) в (5) запишем выражение для  $D_b^*$  в виде:

$$D_b^* = D_b \exp(\varphi_1 d/b + \varphi_2), \quad (7)$$

где  $\varphi_1 = b(\phi_2 \dot{\epsilon}_v / D_b)^{1/2} / w_0 \alpha_B$ ,  $\varphi_2 = (\phi_1 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/4} / w_0 \alpha_B$ .

Размер зерна, при котором выполняется условие  $\rho_b^{st} \Delta b = w_t^{st}$ , вычисляется по формуле:

$$(d_1/b)^2 = (D_b^* \delta G/kT)^{1/2} (1/\dot{\epsilon}_v)^{1/2} \zeta_1, \quad (8)$$

где  $\zeta_1$  - геометрический параметр.

При  $d < d_1$  в границах зерен доминируют ДОН, и  $D_b$  не зависит от  $d$ .

При  $d > d_1$  выражение для  $D_b$  имеет вид:  $D_b^* = D_b \exp(\varphi_1 d/b)$ .

При типичных для сверхпластичных материалов значениях параметров [7] величина  $d_1$  равна  $d_1/b \sim 10^3$ . В соответствии с [5] при определенных условиях, величина избыточного свободного объема границ зерен может оказаться так велика, что коэффициент зернограничной диффузии может стать равным коэффициенту диффузии в расплаве  $D_L$ . Величина размера зерна, при достижении которого выполняется условие:

$$D_b^* = D_L, \quad (9)$$

можно определить по формуле [5]:

$$d_2/b = (\alpha^* - \alpha) w_0 [(D_L \delta G/kT)(1/\dot{\epsilon}_v \xi_2)]^{1/2}. \quad (10)$$

При характерных значениях параметров, указанных в работе [7],  $d_2/b = 10^5$ .

Рассмотрим в свете этих представлений поведение материалов в условиях сверхпластичности. Обычно материалы обладают максимальной пластичностью, когда вклад ЗГП в общую деформацию максимален, т.е. когда первое слагаемое в (1) имеет максимальное значение.

На рис. 1 схематически приведена зависимость  $\dot{\epsilon}_b$  от размера зерна. Из графика видно, что вследствие немонотонности зависимости  $D_b^*(d)$  зависимость  $\dot{\epsilon}_b(d)$  также существенно немонотонна. При малых размерах зерен  $d < d_1$  коэффициент диффузии  $D_b^* \approx D_b \exp(\varphi_2)$  не зависит от  $d$ , и поведение  $\dot{\epsilon}_b$  определяется множителем  $1/d^2$ . При средних размерах зерен  $d_1 < d < d_2$  при увеличении  $d$  скорость  $\dot{\epsilon}_b(d)$  растёт вследствие роста величины  $D_b^*(d) \approx D_b \exp(\varphi_1 d)$ . При больших размерах зерен  $d \geq d_2$  достигается максимальное значение коэффициента диффузии  $D_b^* = D_L$ , величина  $D_b^*$  перестает зависеть от размера зерна, и  $\dot{\epsilon}_b(d)$  вновь оказывается пропорциональной  $1/d^2$ . В предположении,  $\dot{\epsilon}_b \sim \delta$ , зависимость  $\delta(d)$  также должна иметь вид кривой с максимумом.

Найдем размер зерна  $d_{opt}$ , соответствующий максимальному значению функции  $\dot{\epsilon}_b(d)$ . Максимум, очевидно, лежит в интервале  $d_1 < d < d_2$ , и в области максимума с

хорошей точностью должно выполняться условие  $\rho_b \Delta b \ll w_t$ . В этом случае величина  $d_{\text{опт}}$ , определяемая из условия  $\partial \dot{\epsilon}_b / \partial d = 0$ , равна

$$d_{\text{опт}} / b = Z_{\text{опт}} (D_b^*)^{1/2} / \dot{\epsilon}_v^{1/2}, \quad (11)$$

где  $Z_{\text{опт}} = 2w_0 \alpha_B ((G\Omega/kT)(C_1 / \xi_2)(\delta/b^3))^{1/2}$  - константа, зависящая от параметров материала.

Подставляя в (8) значения параметров, указанных в [7], получим  $d_{\text{опт}}/b \sim 10^4$ .

Подробное описание процедуры сопоставления модели с экспериментом приведено в работе [7]. На рис. 2а и 2б приведены результаты такого сопоставления для магниевое сплава AZ31 [8] и для алюминиевого сплава 1421 [9; 10]. Из рисунков видно, что предложенная модель качественно хорошо согласуется с экспериментом.

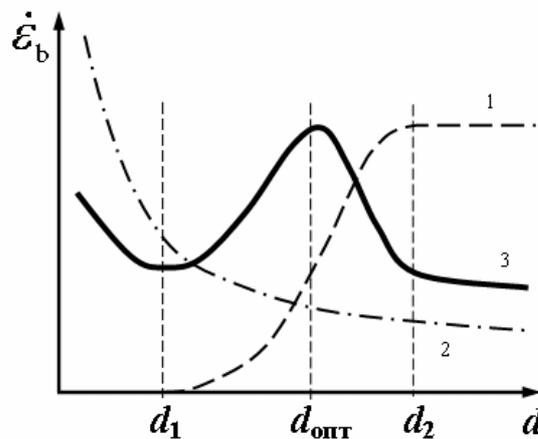


Рисунок 1. Зависимость скорости зернограничной деформации сверхпластических материалов от размера зерна. Кривая 1 – зависимость  $D_b^*(d)$  (см. выражение (7)), кривая 2 – зависимость  $1/d^2$  (см. выражение (2)), кривая 3 -  $\dot{\epsilon}_b \sim D_b^*(d)/d^2$ .

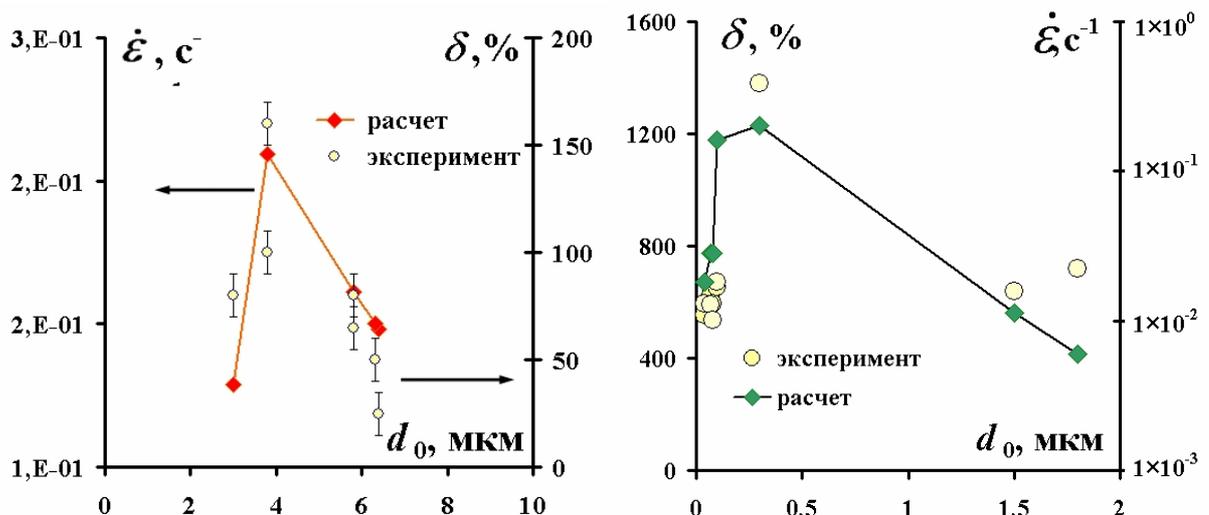


Рисунок 2. Экспериментальная зависимость величины деформации до разрушения  $\delta$  от начального размера зерна  $d_0$  и теоретическая зависимость скорости зернограничной деформации  $\dot{\epsilon}_b$  от начального размера зерна  $d_0$ : (а) в НМК магниевом сплаве AZ31 ( $T = 623$  К) [8] и (б) в НМК алюминиевом сплаве 1421 при  $T = 673$  К [9; 10].

### 2.3 Соотношение Холла-Петча в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования

Обычно предполагается, что в поликристаллических металлах влияние среднего размера зерна  $d$  на величину предела текучести  $\sigma_T$  может быть описано с помощью соотношения Холла-Петча [1-3]:  $\sigma_T = \sigma_0 + K/\sqrt{d}$ , где  $\sigma_0$  – предел макроупругости,  $K$  – коэффициент зернограничного упрочнения, характеризующий вклад границ зерен в упрочнение. Предполагается, что  $\sigma_0$  и  $K$  являются константами материала, и низкотемпературные отжиги не влияют на их значения. Вместе тем, к настоящему времени накоплен большой объем данных, которые не удается интерпретировать в рамках представлений о постоянстве параметров  $K$  и  $\sigma_0$ . В частности, в ряде работ обнаружена их зависимость от степени и скорости предварительной деформации, температуры и времени отжига, плотности дислокаций и структурного состояния ГЗ [3-5]. Особенно сложная картина наблюдается в нано- и микрокристаллических (НМК) металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования (ИПД) [6-13].

Целью настоящей работы является построение модели, позволяющей рассчитывать параметры соотношения Холла-Петча для НМК металлов, полученных методами ИПД.

Как известно, для развития пластической деформации необходимо выполнение силовых условий скольжения дислокаций. В случае монокристалла силовое условие деформации может быть представлено в виде  $\sigma \geq \sigma_0$ , где  $\sigma$  – внешнее приложенное напряжение. В случае поликристалла, кроме распределенных «внутри» зерен препятствий, характеризующихся величиной  $\sigma_0$ , появляется новый вид «барьеров», связанных с ГЗ. Для «преодоления» границ необходимо выполнение условия  $\sigma \geq \sigma_0 + \sigma_i^{(b)}$ . Величина  $\sigma_i^{(b)}$  может быть названа «сопротивлением» ГЗ пластической деформации. Эта величина, может быть представлена в виде суммы дальнедействующего поля  $\sigma_i^L$ , связанного с внесенными в ГЗ дефектами, и короткодействующего «геометрического» сопротивления границ  $\sigma_i^S$ .

Если в ходе деформации у препятствий, в том числе и у ГЗ, не образуются дислокационные скопления, то выражение для предела текучести имеет вид [1]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \sigma_i^{(b)}. \quad (1)$$

В случае, когда у границ зерен возникают скопления, выражение (1) изменяется. В соответствии с [2] напряжение, действующее в голове скопления, может быть представлено в виде  $\sigma_i^* = n(\sigma) \cdot \sigma$ , где  $n(\sigma) = \pi (1-\nu)(\sigma/G)(L_{\perp}/b)$  – число дислокаций в скоплении,  $L_{\perp}$  – длина скопления,  $G$  – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Когда напряжение в голове скопления  $\sigma_i^*$  превышает некоторую величину  $\sigma^*$  в «произвольном»

соседнем зерне, во всем поликристалле начинается пластическая деформация:  $\sigma_i^* \geq \sigma^*$ . При традиционном рассмотрении [2] значения  $n(\sigma)$  и  $\sigma^*$  определяются в предположении, что ГЗ являются чисто геометрическими препятствиями и не создают полей напряжений, препятствующих формированию скоплений. В НМК материалах ситуация принципиально иная. Границы зерен НМК металлов содержат избыточную плотность внесенных дефектов – дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) с вектором Бюргерса  $\Delta b$  и плотностью  $\rho_b$  и скользящих компонент делокализованных дислокаций с плотностью вектора Бюргерса  $w_t$  [14]. Эти дефекты создают дальнедействующие поля напряжений  $\sigma_i^L$ , препятствующие движению решеточных дислокаций и образованию дислокационных скоплений. В этом случае напряжение, действующее на головную дислокацию в скоплении, может быть представлено в виде  $\sigma_i^* = n(\sigma, \sigma_i^L) \cdot (\sigma - \sigma_i^L)$ , где  $n(\sigma, \sigma_i^L)$  - число дислокаций в скоплении, зависящее теперь не только от  $\sigma$ , но и от  $\sigma_i^L$ :  $n_{\perp}(\sigma, \sigma_i^L) = \pi(1-\nu)([\sigma - \sigma_i^L]/G)(L_{\perp}/b)$ ,  $b$  – вектор Бюргерса. Кроме того, изменяется и условие распространения деформации в «соседнем» зерне. В НМК материалах, вследствие влияния  $\sigma_i^L$ , это условие принимает вид  $\sigma_i^* = \sigma^* + \sigma_i^L$ .

Из выражения для  $n(\sigma, \sigma_i^L)$  нетрудно найти минимальный размер зерна  $d_{\min}$ , при котором в зерне еще возможно образование дислокационного скопления ( $n=2$ ):

$$d_{\min}^{(*)} = 4bG/(\pi(1-\nu)(\sigma - \sigma_i^L)). \quad (2)$$

Подставляя в выражение для  $n(\sigma, \sigma_i^L)$  обычное соотношение  $L_{\perp} = d/2$ , получим выражение для величины предела текучести в НМК металлах в случае образования скоплений дислокаций:

$$\sigma_{\tau}^{\text{НМК}} = \sigma_0 + \sigma_i^L + \sqrt{\frac{2G(\sigma^* + \sigma_i^L)}{\pi(1-\nu)}} \left(\frac{b}{d}\right). \quad (3)$$

В хорошо отожженных крупнокристаллических (КК) металлах вклад дальнедействующих полей напряжений от ГЗ мал ( $\sigma_i^L = 0$ ) и выражение (3) преобразуется к классическому выражению для предела текучести:

$$\sigma_{\tau}^{\text{КК}} = \sigma_0^{\text{КК}} + \sqrt{(2G\sigma^*/\pi(1-\nu))(b/d)} = \sigma_0^{\text{КК}} + K_0/\sqrt{d}, \quad (4)$$

где  $\sigma_{\tau}^{\text{КК}}$  и  $\sigma_0^{\text{КК}}$  - предел текучести и предел макроупругости КК металла, соответственно;

$K_0$  - величина коэффициента Холла-Петча КК металла:  $K_0 = \sqrt{2Gb\sigma^*/\pi(1-\nu)}$ .

В НМК материалах вклад  $\sigma_i^L$ , связанный с распределенными в ГЗ дефектами  $\sigma_i^L(\rho_b, w_t)$  может играть определяющую роль [14]. При наличии дефектов в границах зерен величина  $\sigma_i^L$  может быть представлена в виде:

$$\sigma_i^L = \varphi_1 G \rho_b \Delta b + \varphi_2 G w_t, \quad (5)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – константы порядка единицы,  $\Delta b$  - вектор Бюргерса ДОН.

Подставляя (5) в выражение (1), получим уравнение для предела текучести НМК металлов при отсутствии скоплений у границ зерен:

$$\sigma_T^{(1)} = \sigma_0 + \varphi_1 G \rho_b \Delta b + \varphi_2 G w_t \quad (d < d_{\min}) \quad (6)$$

При наличии дислокационных скоплений у границ, подставляя (5) в (3), получим:

$$\sigma_T^{(2)} = \sigma_0 + \varphi_1 G \rho_b \Delta b + \varphi_2 G w_t + \sqrt{\frac{2G(\varphi_1 G \rho_b \Delta b + \varphi_2 G w_t + \sigma^*)}{\pi(1-\nu)}} \left(\frac{b}{d}\right) \quad (d > d_{\min}) \quad (7)$$

Как показано в [14], плотность распределенных в ГЗ дефектов, в свою очередь, зависит от скорости и температуры предварительной деформации, а также времени и температуры последеформационного отжига.

Уравнения, описывающие стационарную плотность дефектов в границах зерен, могут быть представлены в виде [14]:

$$\rho_b^{\text{st}} \Delta b = (\phi_1 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/4} \quad (\text{при } d < d_1) \quad \text{и} \quad w_t^{\text{st}} = d(\phi_2 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/2} \quad (\text{при } d > d_1) \quad (8)$$

где  $\phi_1 = \xi_1 (b^3 A_1 / \delta) (kT / G \Omega)$ ,  $\phi_2 = (\xi^2 / C_1) (b / \delta) (kT / G \Omega)$  - численные коэффициенты,  $\dot{\epsilon}_v$  - скорость внутризеренной деформации.

При  $d < d_{\min}$ , когда дислокационные скопления не образуются, из (8) и (6) получим:

$$\sigma_T^{(3)} = \sigma_0^{(3)} + K_3 d, \quad \sigma_0^{(3)} = \sigma_0 + \varphi_1 G (\phi_1 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/4}, \quad K_3 = \varphi_2 (\phi_2 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/2}. \quad (9)$$

В случае образования скоплений у ГЗ ( $d > d_{\min}$ ) зависимость  $\sigma_T(d)$  (см. (7)) заметно упрощается для двух предельных случаев:  $\rho_b^{\text{st}} \Delta b \gg w_t^{\text{st}}$  и  $\rho_b^{\text{st}} \Delta b \ll w_t^{\text{st}}$ .

Первый предельный случай реализуется преимущественно в мелкозернистых материалах, для которых справедливо соотношение  $d < d_1$ , в то время как второй случай имеет место при  $d > d_1$ . Величина  $d_1$  определяется из равенства  $\rho_b \Delta b = w_t$ :

$$d_1 / b \approx (C_1 \cdot A_1)^{1/2} / \rho_b \Delta b. \quad (10)$$

В случае, когда  $d < d_1$  выражение (7) можно представить в виде:

$$\sigma_T^{(4)} = \sigma_0^{(4)} + K_4 / \sqrt{d}, \quad \sigma_0^{(4)} = \sigma_0 + \varphi_1 G (\phi_1 \dot{\epsilon}_v / D_b^*)^{1/4}, \quad K_4 = \sqrt{\frac{2Gb}{\pi(1-\nu)}} \left[ \sigma_0 + \varphi_1 G \left( \frac{\phi_1 \dot{\epsilon}_v}{D_b^*} \right)^{1/2} \right]. \quad (11)$$

При  $d > d_1$ :

$$\sigma_T^{(5)} = \sigma_0^{(5)} + K_5(d), \quad \sigma_0^{(5)} = \sigma_0 + \varphi_2 G d \sqrt{\phi_2 \dot{\epsilon}_v / D_b^*(d)}, \quad K_5 = \sqrt{\frac{2Gb}{\pi(1-\nu)}} \left[ \frac{\sigma_0}{d} + \varphi_2 G \left( \frac{\phi_2 \dot{\epsilon}_v}{D_b^*(d)} \right)^{1/2} \right] \quad (12)$$

Из проведенного выше рассмотрения следует, что в НМК материалах возможны три типа зависимостей  $\sigma_T(d)$ :

а) Зависимость  $\sigma_T(d)$ , соответствующая соотношению Холла-Петча (уравнение (11)), реализуется в интервале субмикронных размеров зерен ( $d_{\min} < d < d_1$ ), когда в зернах НМК материала могут формироваться дислокационные скопления, и в границах зерен доминируют ДОН ( $\rho_b^{st} \Delta b \gg w_t^{st}$ ).

б) Зависимость  $\sigma_T(d)$ , не подчиняющаяся соотношению Холла-Петча (уравнение (12)), будет наблюдаться для относительно крупных зерен ( $d \geq d_1$ ), когда в границах зерен доминируют скользящие компоненты делокализованных дислокаций ( $w_t^{st} \gg \rho_b^{st} \Delta b$ ).

в) Зависимость  $\sigma_T(d)$ , соответствующая обратному соотношению Холла-Петча (уравнение (9)), выполняется в интервале малых (нано- и субмикронных) размеров зерен ( $d \leq d_{\min}$ ), когда в зернах НМК металла не образуются дислокационные скопления и плотность ДОН выше плотности скользящих компонент ( $\rho_b^{st} \Delta b \gg w_t^{st}$ ).

Численные значения основных параметров, используемых при расчетах, представлены в табл. На рис. 1 приведены результаты сопоставления полученных уравнений с экспериментом [8-13]. Процедура сопоставления подробно описана в работе [15]. Из рис. 1 видно, что предлагаемая модель хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таблица. Значения параметров, используемых при сопоставлении с экспериментом

Обозначение	Случай отсутствия скоплений		Случай образования скоплений				
			$\rho_b^{st} \Delta b \gg w_t^{st}$		$w_t^{st} \gg \rho_b^{st} \Delta b$		
	Cu [12]	Cu [13]	AZ61 [18]	Mg [9]	IF-steel [10]	Al-7%Si [11]	
Температура испытания ( $T_m/T$ )	4.63	4.63	3.15	3.15	6.18	3.18	
Модуль упругости ( $G\Omega/kT$ )	231	231	101	101	309	102	
Предел макроупругости КК металла ( $\sigma_0$ , МПа)	43÷204	79	2÷9	7÷34	17÷139	5÷81	
Теоретическое напряжение ( $\sigma^*$ , МПа)	100	450	50	50	450	50	
Коэффициент Холла-Петча КК металла ( $K_0 \cdot 10^2$ , МПа·м <sup>1/2</sup> )	3.3	7	1.6		8	1.8	
Вектор Бюргерса ( $b \cdot 10^{10}$ , м)	2.56		3.21		2.48	2.86	
Предэкспоненциальный множитель коэффициента зернограницной диффузии ( $\mathcal{D}_{b_0} \cdot 10^{15}$ , м <sup>3</sup> /с)	5.0		5.0·10 <sup>3</sup>		1.1·10 <sup>3</sup>	50	
Энергия активации зернограницной диффузии ( $Q_b^*$ , kT <sub>m</sub> )	5.6	5.8	7.9	7.0	5.1	7.5	
Скорость деформации при РКУП ( $\dot{\epsilon}_v$ , с <sup>-1</sup> )	2·10 <sup>-3</sup>	1.3·10 <sup>-2</sup>	4·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-1</sup>	
Численные коэффициенты	$\xi_1$	8·10 <sup>-3</sup>	0.01	1	1	0.01	0.01
	$\xi_2$	2·10 <sup>-1</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	-	-
	$C_1$	50	50	50	100	50	50
	$A_1$	10	10	10	10	10	10

Плотность дислокаций ориентационного несоответствия ( $\rho_b^{st} \Delta b$ )	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$
Плотность скользящих компонент де локализованных дислокаций ( $w_t^{st}$ )	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	-	-
Минимальный размер зерна ( $d_{min}$ , мкм)	0.25	0.4	3.3	1.8	0.14	0.16

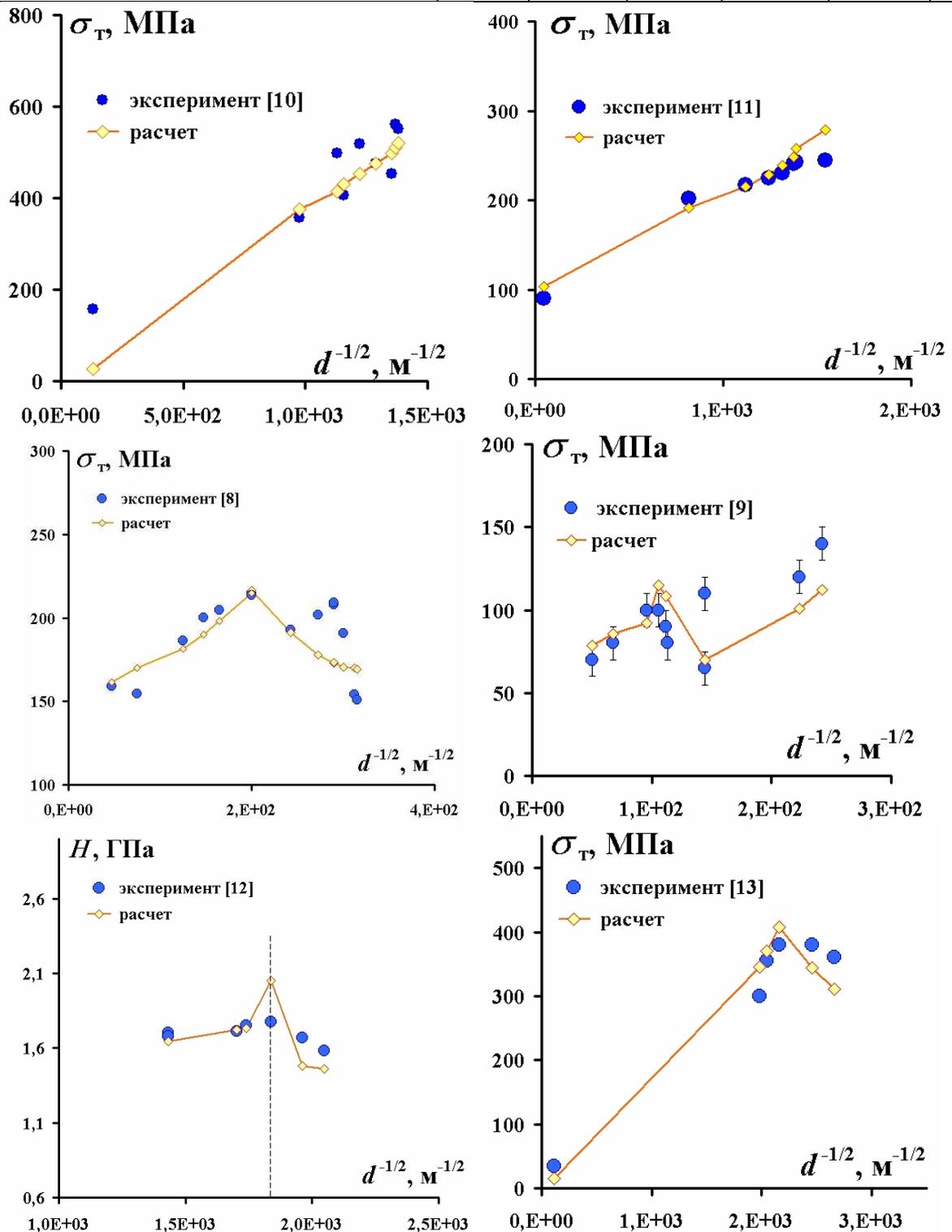


Рис. 1 Экспериментальная и теоретическая зависимости предела текучести НМК металлов от размера зерна: (а) - IF-steel [10], (б) - Al-7%Si [11], (в) - AZ61 [8], (г) - Mg-0.9%Al [9], (д) - НМК-ККГД медь [12], (е) - НМК-РКУП медь [13].

#### 2.4. Эффект ускорения зернограничной диффузии при рекристаллизации нано- и микрокристаллических металлов и сплавов

В ряде экспериментальных работ [1-3] было обнаружено, что в НМК материалах энергия активации зернограничной диффузии  $Q_b^*$  существенно отличается от равновесных значений  $Q_b$ . В частности, в [2; 4-5] обнаружено, что величина энергии активации  $Q_b^*$  может составлять  $0.5 \cdot Q_b$ , и в некоторых случаях оказывается близка к значению энергии активации диффузии в расплаве  $Q_L \sim (3 \div 4)kT_m$  [6; 7] ( $T_m$  – температура плавления,  $k$  – постоянная Больцмана).

Кроме того, в работах [2; 4-5; 8] была отмечена немонотонная зависимость коэффициента диффузии  $D_b^*$  от температуры нагрева  $T$ , что может быть обусловлено непостоянством энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b^*$  при отжиге НМК материалов [9]. Об этом также свидетельствует и ряд работ [1; 5; 9; 10], в которых было показано, что величина энергии активации  $Q_b^*$  в деформированных мелкозернистых материалах существенно зависит от температуры и времени отжига.

Целью настоящей работы является объяснение указанных эффектов на основе представлений теории неравновесных границ зерен (НГЗ) [6].

В соответствии с этими представлениями энергия активации  $Q_b^*$  и коэффициент зернограничной диффузии  $D_{b0}^*$  зависят от степени неравновесности ГЗ, которая определяется плотностью внесенных в границы дефектов: дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) с вектором Бюргерса  $\Delta b$  и плотностью  $\rho_b$  и скользящих компонент делокализованных дислокаций с плотностью вектора Бюргерса  $w_t$  [6]. При повышении температуры вследствие развития процессов возврата плотность дефектов в ГЗ уменьшается, соответственно падает уровень неравновесности ГЗ [6; 9], и, следовательно, значения  $Q_b^*$  и  $D_{b0}^*$  изменяются.

Особенно сложным представляется решение задачи о поведении зависимости  $Q_b^*(T)$  и  $D_{b0}^*(T)$  в случае протекания процессов рекристаллизации, когда мигрирующие ГЗ «заметают» распределенные в зернах решеточные дислокации и обеспечивают, тем самым, «поток» дефектов, активно «бомбардирующих» ГЗ и изменяющих уровень их неравновесности.

В случае, когда рассматриваются процессы рекристаллизации, поток дислокаций на границу зерна,  $I$ , пропорционален скорости миграции  $V_m$  и плотности решеточных дислокаций  $\rho_v$ , заметаемых движущейся границей:  $I \sim V_m \rho_v$ .

В условиях миграции ГЗ уравнения для стационарной плотности ДОН и скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций удобно представить в виде [6]:

$$\rho_b^{st} \Delta b = (g_1 \rho_v V_m)^{1/4}, \quad (1)$$

$$w_t^{st} = d(g_2 \rho_v V_m)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $g_1, g_2$  – параметры, зависящие от термодинамических и диффузионных свойств материала,  $d$  – размер зерна.

В соответствии с подходом, изложенным в [6], величина коэффициента зернограницной диффузии в НМК металлах может быть представлена в виде:

$$D_b^* = D_b \exp[(\rho_b^{st} \Delta b + w_t^{st}) / \alpha_B w_0], \quad (3)$$

где  $\alpha_B$  и  $w_0$  – численные коэффициенты.

Подставляя (1) и (2) в (3) получим выражение для коэффициента зернограницной диффузии  $D_b^*$  в условиях миграции границ:

$$D_b^* = D_b \exp\left\{\frac{(g_1 \rho_v V_m)^{1/4} + d(g_2 \rho_v V_m)^{1/2}}{w_0 \alpha_B}\right\} \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что коэффициент зернограницной диффузии экспоненциально зависит от скорости миграции  $V_m$  и плотности решеточных дислокаций  $\rho_v$ . Ускорение диффузии при миграции будет иметь место, если величина показателя экспоненты в выражении (4) будет превышать единицу. Из условия  $\{(g_1 \rho_v V_m)^{1/4} + d(g_2 \rho_v V_m)^{1/2}\} / w_0 \alpha_B = 1$  определим величину  $V_m^*$ . В случае, когда скорость миграции границ  $V_m$  в НМК материалах превышает величину  $V_m^*$ , следует ожидать повышения коэффициента зернограницной диффузии. В случае, если  $V_m < V_m^*$ , коэффициент зернограницной диффузии останется близким к равновесному значению. При обычных для металлов значениях параметров [6; 11] и  $\rho_v = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ , величина  $V_m^* \sim 10^{10} \text{ м/с}$ .

Для проверки корректности модели рассмотрим результаты экспериментальных исследований рекристаллизации в НМК медных сплавах М0б (99.995%) и М1ф (99.98%), структура которых сформирована методом равноканального углового прессования (РКУП) (Режим В<sub>с</sub>,  $T_{\text{ркуп}}=20 \text{ }^\circ\text{C}$ , число циклов прессования  $N=8$ ).

На рис.1 представлены зависимости среднего размера зерна  $d$  и объемной доли  $f_v$  материала, охваченного процессом рекристаллизации, от температуры отжига сплавов НМК меди. Как видно из рис. 1, зависимость среднего размера зерна  $d(T)$  имеет трехстадийный характер. На первой стадии (при  $T \leq T_1$ ) в материале наблюдается

незначительный рост зерен. Зеренная структура металла при этом остается однородной. Начиная с температуры  $T \sim T_1$  в материале начинается процесс аномального роста зерен [12-15]. При этом возникает бимодальная структура: появляются крупные зерна, размер  $d_{\max}$  которых на порядок превосходит средний размер зерен однородной НМК матрицы. При увеличении температуры отжига объемная доля  $f_v$  материала, охваченного процессом аномального роста зерен увеличивается и при достижении температуры  $T_2$  величина  $f_v$  достигает единицы. При последующем повышении температуры отжига (при  $T \geq T_2$ ) процесс рекристаллизации принимает обычный характер. (Более подробно механизмы рекристаллизации в НМК материалах описаны в [12; 13]).

Кинетика процесса рекристаллизации на первой ( $T \leq T_1$ ) и третьей ( $T \geq T_2$ ) стадии может быть описана с помощью обычного закона собирательной рекристаллизации [16]:

$$\bar{d}^2 - d_0^2 = 2\gamma_b b t \delta D_b^* / kT, \quad (5)$$

где  $d_0$  – начальный размер зерна,  $\delta = 2b$  – ширина ГЗ,  $\gamma_b$  – энергия ГЗ.

На стадии аномального роста зерен зависимость среднего размера зерна от времени и температуры отжига может быть вычислена по формуле [6; 12; 13]:

$$\bar{d} = d_{\max} (1 - \exp\{-t/t_3\}), \quad \text{где } t_3 = (d/b)^2 kT / C_1 w_1 D_b^* \delta G \quad [6]. \quad (6)$$

Воспользовавшись уравнениями (5) – (6) можно каждому размеру зерна  $\bar{d}$  на каждой стадии процесса рекристаллизации НМК материала поставить в соответствие значение коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  (см. рис. 2а) и, используя соотношение:

$$Q_b^* = -\ln(D_b^* / D_{b0}^*) / (T_m / T) \quad , \quad (7)$$

найти соответствующее значение энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b^*$ . Результаты такого расчета представлены на рисунке 2б.

Из рис. 2 видно, что в интервале температур отжига, соответствующих началу аномального роста зерен в НМК меди наблюдается существенное увеличение коэффициента диффузии: в НМК меди М1ф величина  $D_b^*$  растет от  $9.6 \cdot 10^{-29}$  м<sup>2</sup>/с до  $\sim 5.5 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с; в НМК меди М0б – от  $6.1 \cdot 10^{-28}$  м<sup>2</sup>/с до  $3.4 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с. В этих же условиях наблюдается снижение энергии активации  $Q_b^*$ : в НМК меди М1ф от исходного значения  $\sim (9.0 \div 9.2) kT_m$  до значений  $\sim 7.6 kT_m$ , что примерно на  $\sim 20\%$  ниже, чем значение энергии активации в равновесных ГЗ; в НМК меди М0б величина энергии активации уменьшается до  $\sim (4.6 \div 5.0) kT_m$ . При дальнейшем увеличении температуры отжига величина коэффициента диффузии немонотонно увеличивается, а энергия активации  $Q_b^*$  стремится к значениям, характерным для диффузии по равновесным ГЗ ( $\sim 9.1 kT_m$ ) [11]. Важно

подчеркнуть, что характерные скорости миграции  $V_m$  в НМК меди лежат в интервале  $10^8 \div 10^9$  м/с, что оказывается на 1-2 порядка больше критического значения  $V_m^*$ .

Заметим, что в материалах, подвергнутых РКУП (равноканальному угловому прессованию) не всегда имеет место аномальный рост зерен. В этом случае эффект ускорения зернограничной диффузии не наблюдается, и величина  $Q_b^*$  мало меняется в широком диапазоне температур. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость энергии активации зернограничной диффузии от температуры отжига НМК - РКУП титана BT1-00 ( $d_0 = 0.8$  мкм,  $T_{\text{ркуп}} = 653 \div 673$  К, режим «Вс»). В этом материале  $V_m \sim 10^{-11}$  см/с  $\ll V_0$  и как видно из рис. 3, величина  $Q_b^*$  лежит вблизи равновесного значения  $\sim 9.7 kT_m$  [11].

Таким образом, как это следует из (4), скорость миграции границ зерен  $V_m$  оказывает существенное влияние на диффузионные свойства мигрирующих границ зерен НМК материалов. При аномальном росте зерен и высоких скоростях миграции границ наблюдается эффект снижения энергии активации зернограничной диффузии, а в условиях собирательной рекристаллизации, при которой наблюдаются заметно меньшие скорости миграции границ, величина  $Q_b^*$  остается примерно постоянной.

Воспользовавшись уравнениями (1)-(4) нетрудно рассчитать зависимость коэффициента диффузии НМК меди от температуры отжига в условиях миграции границ зерен. Результаты численного моделирования температурной зависимости коэффициента зернограничной самодиффузии  $D_b^*$  для НМК меди М1ф и М0б представлены на рис.2. Как видно из рисунка, описанная модель дает удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных результатов. Необходимые для расчета значения параметров меди взяты из [6].

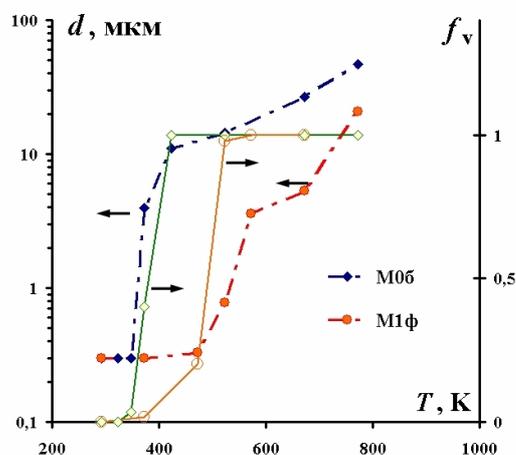


Рисунок 1. Зависимость среднего размера зерна  $d$  и объемной доли материала, охваченного процессом аномального роста зерен  $f_v$ , от температуры 30-минутного отжига НМК меди М0б и М1ф, в состоянии после РКУП ( $N = 8$ , Вс,  $T_{\text{ркуп}} = 293$  К).

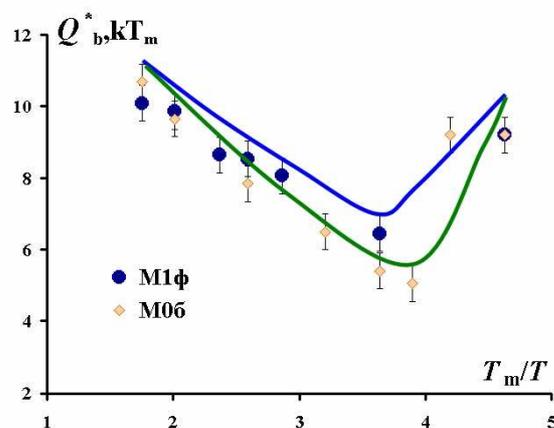
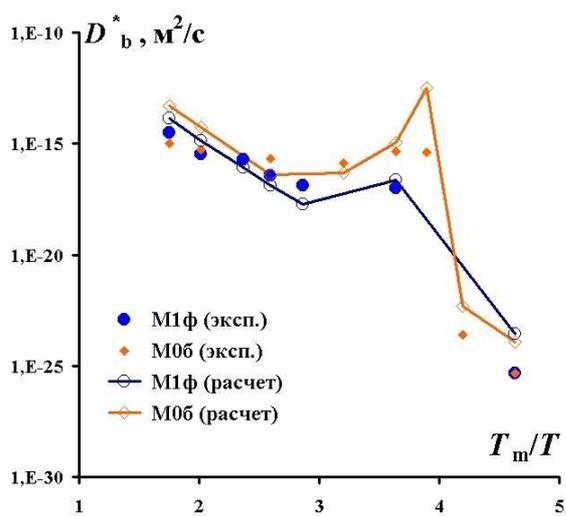


Рисунок 2. Зависимость коэффициента диффузии (а) и энергии активации зернограницной диффузии (б) от температуры отжига НМК меди М06 (99.995%) и М1ф (99.98%), подвергнутых 8 циклам РКУП. Анализ данных рис.1.

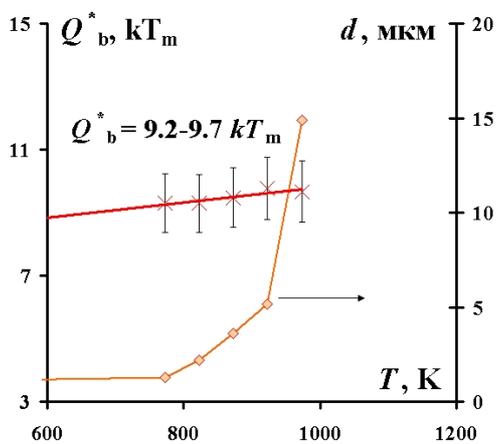


Рисунок 3. Зависимость размера зерна  $d$  и энергии активации зернограницной диффузии от температуры отжига НМК титана VT1-00, подвергнутого 6 циклам РКУП при температуре  $T_{\text{ркуп}} = 380-400$  °С.

## 2.5 Влияние температуры интенсивной пластической деформации на предел диспергирования зерен в металлах и сплавах

Как известно, развитая пластическая деформация сопровождается интенсивной фрагментацией – образованием в материале разориентированных микрообластей – фрагментов [1]. По мере деформации разориентировки фрагментов увеличиваются, а их размеры постепенно уменьшаются, достигая некоторого предельного минимального значения  $d^*$ . Величину  $d^*$  обычно называют пределом деформационного измельчения [2].

Несмотря на большое число экспериментальных работ, посвященных изучению процесса формирования нано- и микрокристаллических (НМК) структур методами интенсивного пластического деформирования (ИПД), вопрос о причинах существования и физической природе предела измельчения  $d^*$  до настоящего времени еще не решен.

Целью настоящей работы является описание модели, позволяющей рассчитывать зависимость  $d^*$  от температуры ИПД. В основе модели лежат результаты исследований структуры широкого круга металлов и сплавов, подвергнутых ИПД [2], а также представления теории больших пластических деформаций [1] и теории неравновесных границ зерен (НГЗ) [3].

В процессе внутризеренной пластической деформации на внутренних границах раздела поликристалла накапливаются дефекты. Возникающий на границах зерен (ГЗ) дефектный слой представляет собой сложную систему дефектов дислокационного и дисклинационного типа. В первом приближении этот дефектный слой может быть описан как система несамосогласованных плоских распределений дислокаций и стыковых дисклинаций [1].

Формирующиеся на ГЗ дефекты и, в первую очередь стыковые дисклинации, создают в зернах мощные поля внутренних напряжений  $\sigma_i$ , вызывающие аккомодационную пластическую деформацию, приводящую к фрагментации. В этом случае силовое условие фрагментации можно представить в виде условия на интенсивность создаваемых стыковыми дисклинациями внутренних напряжений  $\sigma_i$ : эти напряжения должны быть достаточными, чтобы вызвать пластическую деформацию в зернах  $\sigma_i \geq \sigma^*$ . В грубом приближении напряжение  $\sigma^*$  можно принять пропорциональным пределу текучести материала ( $\sigma^* \sim \psi \cdot \sigma_T$ ). Так как  $\sigma_T = \sigma_0 + K/\sqrt{d}$  ( $\sigma_0$  – предел макроупругости,  $K$  – коэффициент Холла-Петча), выражение для  $\sigma^*$  можно представить как  $\sigma^* = \psi(\sigma_0 + K/\sqrt{d})$ , где  $d$  – размер зерна,  $\psi$  – численный коэффициент. Поскольку величина  $\sigma_i$  пропорциональна

мощности  $\omega$  стыковых дисклинаций  $\sigma_i = \phi G \omega$  [4] ( $\phi \sim 1$  - геометрический множитель,  $G$  - модуль сдвига), то силовое условие фрагментации принимает вид:

$$\omega \geq \omega^* = \chi(\sigma_0/G + K/G\sqrt{d}) \approx 1/\sqrt{d}, \quad (1)$$

где  $\chi = \psi/\phi$  - геометрический коэффициент,  $\omega^*$  - критическая мощность стыковых дисклинаций, при достижении которой начинается фрагментация. В НМК материалах слагаемое  $K/\sqrt{d}$ , как правило, существенно выше  $\sigma_0$  и условие фрагментации имеет вид:  $\omega \geq \omega^* = \chi K/G\sqrt{d} \sim 1/\sqrt{d}$ .

Принципиально важным моментом в описанной выше картине является представление о фрагментации как об аккомодационном процессе, т.е. о процессе, осуществляющемся под действием внутренних напряжений  $\sigma_i$ , и обеспечивающем релаксацию запасенной в процессе деформации упругой энергии (связанной в этой модели, главным образом, со стыковыми дисклинациями). Такое представление допускает очевидное расширение: в условиях развитой пластической деформации фрагментация может оказаться не единственным аккомодационным процессом.

При определенных условиях альтернативные процессы аккомодации могут оказаться более эффективными (т.е. осуществляющимися с большей скоростью), чем фрагментация, и в этом случае, несмотря на продолжающуюся деформацию, возможно прекращение «измельчения» зеренной структуры.

В работе [2] рассмотрен один из таких альтернативных процессов – диффузионный массоперенос, приводящий к снижению мощности стыковых дисклинаций. В [5] была решена задача о кинетике изменения мощности дисклинационного диполя с учетом изменения его плеча  $d$  и в простейшем приближении  $d = \text{const}$ . Было показано, что кинетика изменения мощности стыковых дисклинаций при скорости внутриверенной деформации  $\dot{\epsilon}_v$  может быть описана уравнением  $\dot{\omega} = \xi \dot{\epsilon}_v - \omega/t_r$ , где  $\xi$  - геометрический множитель, характеризующий степень однородности деформации,  $t_r$  - характерное время диффузионной аккомодации. В дипольном приближении (при  $d = \text{const}$ ) величина  $t_r$  определяется выражением [3]:  $t_r = (A_1 d^3 / \delta D_b^*) (kT/G\Omega)$ , где  $D_b^* = D_{b0}^* \exp(-Q_b^*/kT)$ ,  $A_1 \sim 10$ ,  $\delta = 2b$  – ширина границы,  $\Omega$  - атомный объем;  $D_b^*$ ,  $D_{b0}^*$ ,  $Q_b^*$  - коэффициент, предэкспонента и энергия активации диффузии в неравновесных ГЗ.

В первом приближении при  $D_b^* = \text{const}$  зависимость  $\omega(t)$  имеет простой вид:

$$\omega(t) = \omega^{\text{st}} (1 - \exp[-t/t_r]), \quad \omega^{\text{st}} = \xi \dot{\epsilon}_v t_r \approx A_1 (\xi \dot{\epsilon}_v d^3 / \delta D_b^*) (kT/G\Omega) \quad (2)$$

При малых временах ( $t \ll t_r$ ) мощность дисклинаций линейно нарастает с деформацией  $\omega(t) \approx \xi \dot{\epsilon}_v t \approx \xi \epsilon_v$ . При больших временах ( $t \geq t_r$ ) мощность достигает стационарного значения  $\omega^{st}$ , величина которого зависит от плеча диполя  $d$ , т.е. от размера зерна, а также от температуры, скорости деформации и значений коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$ .

Подставляя максимальное значение мощности дисклинации  $\omega^{st}$  в (1), представим условие фрагментации в виде  $A_1(d^3 \xi \dot{\epsilon}_v / \delta D_b^*) (kT / G \Omega) \geq \omega^*$ . Из полученного условия видно, что фрагментация возможна не при любых значениях параметров  $d$ ,  $\dot{\epsilon}_v$ ,  $D_b^*$ , а только при определенном их сочетании. Перепишем это условие в следующем виде:

$$(d^*)^{3.5} \geq \chi (K/G) (\delta D_b^* / A_1 \xi \dot{\epsilon}_v) (G \Omega / kT) \quad (3)$$

Из (3) следует, что при достижении при фрагментации некоторого размера зерна  $d \sim d^*$  дальнейшая фрагментация становится невозможной. Это обусловлено тем, что при малых размерах фрагментов скорость диффузионной аккомодации стыковых дисклинаций становится сколь высокой, что мощность стыковых дисклинаций не может достичь критической величины  $\omega^*$ , необходимой для развития аккомодационной пластической деформации – фрагментации.

Таким образом, вследствие развития диффузионной аккомодации стыковых дисклинаций появляется предел деформационного измельчения зерен  $d^*$ , т.е. минимальный размер зерна, который не может быть уменьшен при заданных условиях ( $\dot{\epsilon}$ , T) пластического деформирования материала. Величина этого предельного размера зерна задается выражением (3).

Рассмотрим влияние температуры на предел диспергирования зерен. Из описания процесса ИПД очевидно, что в уравнение (3) входит локальная (в очаге деформации) скорость внутризеренной деформации  $\dot{\epsilon}_v$ . Величина  $\dot{\epsilon}_v$  зависит от уровня локальных внутренних напряжений, возникающих в очаге деформации  $\sigma'$ , и, очевидно, от температуры ИПД. В соответствии с [6], при относительно низких температурах и высоких напряжениях скорость внутризеренной деформации  $\dot{\epsilon}_v$  определяется скольжением дислокаций, лимитируемым их взаимодействием с препятствиями, и вычисляется по формуле [6]:

$$\dot{\epsilon}_v^I = \dot{\epsilon}_0 \exp \left[ -\frac{\Delta F}{kT} \left( 1 - \frac{\sigma'}{\sigma_k} \right) \right] \quad (4)$$

где  $\dot{\epsilon}_0 = \rho_v b V_0$ ,  $\Delta F$  – свободная энергия, необходимая для «преодоления препятствий»;  $\sigma_k$  – напряжение течения при нулевой температуре;  $\rho_v$  – плотность решеточных дислокаций,  $b$  – вектор Бюргерса,  $V_0$  – характерная скорость движения дислокаций. Значения  $\Delta F$  и  $\sigma_k$  зависят от «природы препятствий» и в чистых металлах, в первую очередь, определяются типом межатомной связи. Подчеркнем, что в соответствии с [6], значения  $\Delta F$  и  $\sigma_k$  в г.ц.к. и переходных о.ц.к. металлах существенно отличаются: в г.ц.к. металлах:  $\Delta F/kT_m < 10^{-5}$ ,  $\sigma_k/G < 10^{-5}$ ; в переходных о.ц.к. металлах:  $\Delta F/kT_m = 3.2 \pm 0.7$ ,  $\sigma_k/G = (1 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$ .

При повышенных температурах скорость деформации  $\dot{\epsilon}_v$  контролируется скоростью диффузионной аккомодации и принимает вид [6]:

$$\dot{\epsilon}_v^{\text{II}} = A \left( \frac{G\Omega}{kT} \right) \left( \frac{\sigma'}{G} \right)^n \left[ \frac{D_{v0}}{b^2} \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) + \frac{\rho_c a^2}{b^2} D_{c0} \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right) \right] \quad (5)$$

Здесь  $D_{v0}$  и  $D_{c0}$ ,  $Q_v$  и  $Q_c$  – предэкспоненциальные множители и энергии активации объемной диффузии и диффузии по ядрам дислокаций, соответственно.  $A$  – постоянная Дорна;  $n$  – коэффициент, характеризующий чувствительность скорости деформации к изменению напряжения  $\sigma$ , величина  $n$  обычно лежит в интервале от 3 до 10.

Температуру  $T_1$ , при которой осуществляется переход от зависимости (4) к (5) можно найти, приравняв скорости деформации  $\dot{\epsilon}_v^{\text{I}} = \dot{\epsilon}_v^{\text{II}}$ . В предположении  $a^2 \rho_c D_{c0} \gg D_v$ , выражение для переходной температуры  $T_1$  можно представить в виде:

$$\frac{T_1}{T_m} = \frac{Q_c - \Delta F(1 - \sigma'/\sigma_k)}{kT_m} \frac{1}{\ln Z}, \quad Z = A \left( \frac{G\Omega}{kT} \right) \left( \frac{\sigma'}{G} \right)^n \frac{D_{c0}}{V_0 b} \quad (6)$$

При обычных значениях параметров [6]:  $A = 10^6$  (г.ц.к.) или  $10^8$  (о.ц.к.),  $G\Omega/kT_m = 40$ ,  $n=5$ ,  $D_{c0} = 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $V_0 = 10^{-2} \text{ см}/\text{с}$ ,  $Q_c = 10 kT_m$ , и характерных для РКУП высоких значениях  $\sigma'/G = 10^{-2}$  переходная температура для г.ц.к.-металлов (для которых справедливо соотношение  $\Delta F(1 - \sigma'/\sigma_k) \ll Q_c$ ) равна  $T_1 \sim 0.65 T_m$ . Для о.ц.к.-металлов, где  $\Delta F(1 - \sigma'/\sigma_k) \sim 3$ , значение  $T_1$  заметно ниже и составляет  $0.33 T_m$ . Температурная зависимость других параметров, входящих в уравнение (3), подробно рассмотрена в [2].

Используем для анализа результатов изложенную выше модель, и построим график зависимости величины  $y = 3.5 \ln(d^*/b)$  от обратной гомологической температуры  $x = T_m/T$  (рис. 1). Видно, что указанная зависимость для каждой группы рассмотренных материалов хорошо описывается прямой линией  $y = A - x$ . При этом наклон прямой –  $\mu$  для металлов с разным типом кристаллической решетки существенно отличается. Для г.ц.к.-металлов он составляет  $\mu_1 \sim 3.1$ ; для о.ц.к.-металлов наклон составляет  $\mu_2 \sim 1.1$ . При  $T < T_1$ , в

соответствии с выше изложенными представлениями теоретический наклон  $\mu$  определяется выражением:

$$\mu = \frac{Q_b^*}{kT} - \frac{\Delta F}{kT_m} \left( 1 - \frac{\sigma'}{\sigma_0} \right) \quad (7)$$

Для г.ц.к.-металлов второе слагаемое в выражении (7) мало и  $\mu_1$  пропорционален энергии активации  $Q_b^*$ , т.е.  $Q_b^*/kT_m \sim 3.1$  [6]. Для о.ц.к.-металлов  $\Delta F/kT_m \sim 3$  [6] и  $(1 - \sigma'/\sigma_0) \sim 1$ , и значение  $\mu_2 \sim Q_b^* - 3$ , следовательно,  $Q_b^* \sim 4.1kT_m$ . Таким образом, значения  $Q_b^*$  в металлах обеих групп составляют  $Q_b^* = (3.1 \div 4.1)kT_m$ , что весьма близко значениям  $Q_L$  - энергии активации диффузии в расплавах ( $Q_L = (3 \div 4)kT_m$ ) [3].

Сопоставление результатов расчетов величины  $d^*$  с экспериментальными данными для чистых металлов и сплавов алюминия и магния при значениях параметров, приведенных в табл. 1 и 2, представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2. Из таблицы и рисунков видно удовлетворительное согласие предложенной модели с экспериментом.

Таблица 1. Значения параметров, используемых при расчетах.

Параметр (единицы измерения)	Обозн.	Значения параметров, взятых для расчетов из [3, 6]				
		Cu	Mg	Al	Ti	Fe
Предэкспоненциальный [6] множитель коэффициента зернограничной диффузии ( $m^3/c$ )	$\delta D_{b0}$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$5.0 \cdot 10^{-14}$	$5.0 \cdot 10^{-14}$	$3.6 \cdot 10^{-16}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
Вектор Бюргерса (м) [6]	$b$	$2.56 \cdot 10^{-10}$	$3.21 \cdot 10^{-10}$	$2.86 \cdot 10^{-10}$	$2.95 \cdot 10^{-10}$	$2.48 \cdot 10^{-10}$
Атомный объем ( $m^3$ ) [6]	$\Omega$	$1.18 \cdot 10^{-29}$	$2.33 \cdot 10^{-28}$	$1.66 \cdot 10^{-29}$	$1.76 \cdot 10^{-29}$	$1.18 \cdot 10^{-29}$
Температура плавления (К) [6]	$T_m$	1356	924	933	1933	1810
Модуль сдвига (ГПа) [6]	$G$	42	17	25	43.6	64
Коэффициент Холла-Петча (МПа·м <sup>1/2</sup> ) [7]	$K$	0.1	0.3	0.3	0.2	0.15

Таблица 2. Влияние температуры деформации на предел измельчения зерен нано-и микрокристаллических металлов и сплавов при РКУП.

Материал	Эксперимент				Расчет		
	$T_{инд}, K$	$T_m/T_{инд}$	$d^*, \text{мкм}$	$Q_b^*, kT_m$	$\dot{\epsilon}_v, c^{-1}$	$Q_b^*, kT_m$	$d^*, \text{мкм}$
Медь [8]	293	4.63	0.15-0.19	4.1	$5 \cdot 10^{-3}$	4.1	0.19
	373	3.45	0.33				0.57
	423	3.12	0.33				0.92
	473	2.87	1.25				1.32
Титан [9]	473	4.07	0.21-0.24	3.6	$7.5 \cdot 10^{-2}$	3.5	0.16
	573	3.37	0.25-0.31				0.29
	673	2.87	0.5-1.6				0.46
Железо [10]	623	2.91	0.2-0.3	6.7	$1.5 \cdot 10^{-2}$	7.0	0.32
	753	2.40	0.4-0.5				0.46
	813	2.23	0.6-0.8				0.79
	873	2.07	0.7-1.0				1.05
Алюминиевый сплав 7475 [11]	523	1.78	0.6	8.5	$5 \cdot 10^{-2}$	8.2	0.71
	573	1.63	1.0				0.99
	623	1.50	1.3				1.32
	673	1.39	1.7				1.67
Al-0.22Sc-0.15Zr [2]	373	2.50	1.2	4.0	$5 \cdot 10^{-2}$	3.8	1.04
	433	2.15	1.8				1.46
Al-1.5Mg-0.22Sc-0.15Zr [2]	373	2.50	0.3	5.5	$5 \cdot 10^{-2}$	5.5	0.33
	473	1.97	0.7				0.72
Al-3Mg-0.22Sc-0.15Zr [2]	373	2.50	0.35	5.6	$5 \cdot 10^{-2}$	5.5	0.38
	473	1.97	0.8				0.81
Алюминиевый сплав 5052 [12]	323	2.89	0.25	4.9	$2 \cdot 10^{-1}$	5.5	0.14
	373	2.50	0.30				0.25
	423	2.21	0.40				0.39
	473	1.97	0.50				0.55
	523	1.78	0.75				0.71
	573	1.63	2.0 <sup>(*)</sup>				0.88
Магниевый сплав MA2-1 [2]	473	1.95	1.7	4.4	$3 \cdot 10^1$	4.5	1.78
	523	1.77	2.4				2.38
	553	1.67	2.8				2.77
	653	1.40	4.0				4.07
Магниевый сплав AZ91 [2]	423	2.18	1.3	4.9	$1 \cdot 10^2$	4.5	1.03
	653	1.42	3.4 <sup>(*)</sup>				2.45
Магниевый сплав AZ91 [13]	293	3.15	1.0	4.9	$1 \cdot 10^0$	4.5	1.23
	573	1.61	7.6				7.37
	673	1.37	15.4 <sup>(*)</sup>				9.57
	753	1.22	66.1 <sup>(*)</sup>				11.18

<sup>(\*)</sup> – наблюдаются процессы деформационно-стимулированного роста зерен.

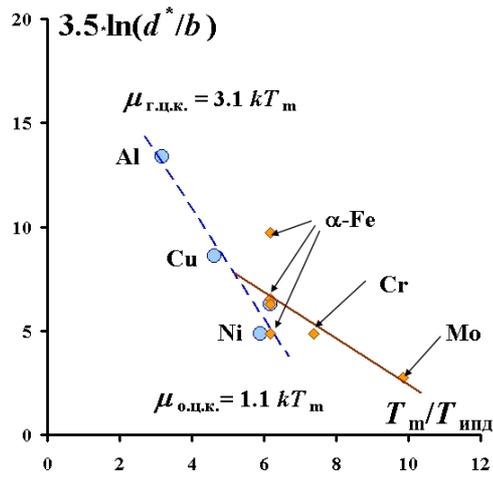


Рис. 1. Зависимость минимального размера зерна  $d^*$  от температуры ИПД для чистых г.ц.к. (ПКУП) (таблица 2) и о.ц.к.-металлов (кручение) [7],  $T=20^\circ\text{C}$ .

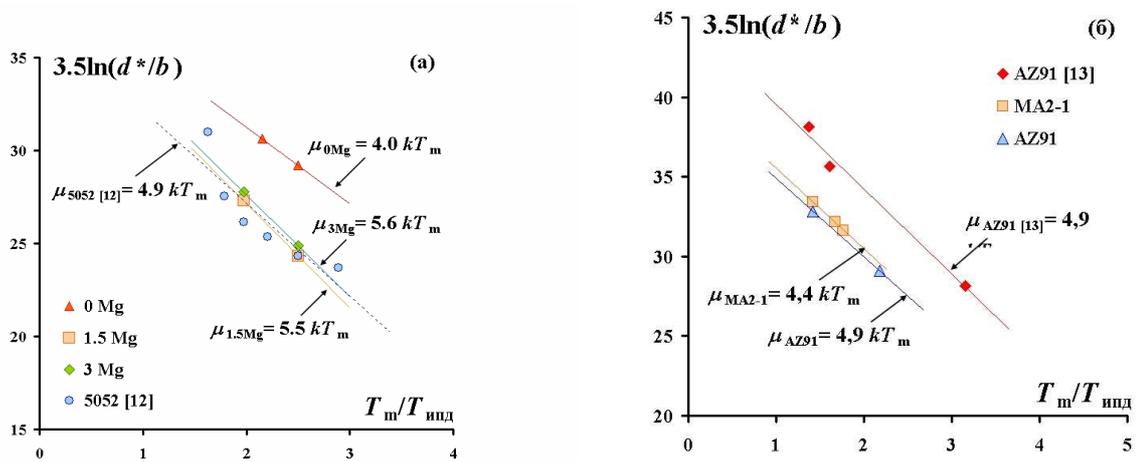


Рис.2. Зависимость минимального размера зерна от температуры деформации (а) - алюминиевого и (б) - магниевого сплавов.

## Список используемой литературы

### Введение

1. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. Процессы пластического структурообразования металлов; Наука и техника: Минск, 1994; 232 с.
2. Valiev R.Z., Langdon T.G. // Progress in Materials Science. 2006, 51, 881-891.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, Нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007; 416 с.
4. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов; М.: Металлургия, 1986; 224 с.
5. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов – М.: Наука, 2002, 438 с.
6. Andrievskii R.A., Glezer A.M. Size effects in nanocrystalline materials: I. Structure characteristics, thermodynamics, phase equilibria and transport phenomena. The Physics of Metals and Metallography. 1999, 88, 45-66.
7. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006; 592 с.
8. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2003; 279 с.
9. Копылов В.И., Макаров И.М., Нестерова Е.В., Рыбин В.В. Кристаллографический анализ субмикроструктурной структуры, полученной РКУ-прессованием высокочистой меди. Вопросы материаловедения, 2002, 29, 273-278.
10. Mishin, O.V., Gertsman, V.Y., Valiev, R.Z., Gottstein G. // Scripta Materialia, 1996, 35, 873-878.
11. Setman D., Schafner E., Korznikova E., Zehetbauer M.J. // Materials Science and Engineering A, 2008, 493, 116-122.
12. Cao W.Q., Gu C.F., Pereloma E.V., Davies C.H.J. // Materials Science and Engineering A, 2008, 492, 74-79.
13. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения – М.: Физматлит, 2004; 304 с.
14. Xia K., Wang J.T., Wu X. a.o. // Materials Science and Engineering A, 2005, 410-411, 324-327.
15. Suwas S., Gottstein G., Kumar R. // Material Science and Engineering A, 2007, 471, 1-14.
16. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией – М.: Логос, 2000, 272 с.

17. Apps P.J., Bowen J.R., Prangnell P.B. // *Acta Materialia*, 2003, 51, 2811-2822.
18. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. // *Doklady Physics*, 2001, 46, 633-635.
19. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И.; Грязнов М.Ю. и др. // Доклады академии наук, 2008, 423, 334-339.
20. Валиев Р.З.; Корзников А.В.; Мулюков Р.Р. // *Физика металлов и металловедение*, 1992, 4, 70-86.
21. Дерюгин А.И.; Завалишин В.В.; Сыропятова Ю.В. В «Проблемы нанокристаллических материалов» / Под ред. Носковой Н.И.; Устинова В.В. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2002, с.433-438.
22. Mulyokov, Kh.Ya.; Korznikova, G.F.; Abdulov, R.Z.; Valiev, R.Z. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1990, 89, 207-213.
23. Бида Г.В.; Горкунов Э.С.; Шевнин В.М. Магнитный контроль механических свойств проката – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2002; 253 с.
24. Меськин В.С. Ферромагнитные сплавы – Л.: *Металлургия*, 1937; 791 с.
25. Ашкрофт Н.; Мормин Н. *Физика твердого тела*; Мир: Москва, 1979; 400 с.
26. Шматков О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов – Киев: *Наукова думка*, 1987, 325 с.
27. Лухвич А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов – Минск: *Наука и техника*, 1976; 103 с.
28. Макаров И.М. // *Материаловедение*, 1999, 9, 47-53.
29. Amirkhanov N.M., Islamgaliev R.K., Valiev R.Z. // *The Physics of Metals and Metallography*, 1998, 86, 296-301.
30. Goto M., Han S.Z., Yakushiji T. a.o. // *International Journal of Fatigue*, 2008, 30, 1333-1344.
31. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов - М.: МИСИС, 2005; 432 с.
32. Хирт Дж.; Лотте И. Теория дислокаций – М.: Атомиздат, 1972; 599 с
33. Фрос Г.Дж.; Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации – Челябинск: *Металлургия*, 1989; 328 с.
34. Котрелл А. *Физическое металловедение* - Москва, 1959; 288 с.
35. Benchabane G., Boumerzoug Z., Thibon I., Gloriant T. // *Materials Characterization*, 2008, 59, 1425-1428.
36. Ке Т.С. // *Physics Review*, 1947, 71, 533-546.
37. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях; Под ред. Блантера М.С., Пигузова Ю.В. – М.: *Металлургия*, 1991; 248 с.

38. Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Nokhrin A.V. a.o. // *Doklady Physics*, 2004, 49, 296-302.
39. Kopylov V.I.; Chuvil'deev V.N. In "Severe Plastic Deformation: Towards Bulk Production of Nanostructured Materials"; Ed. Altan B., Purcek G., Miskioglu I.; ASM International; Springer, 2005; pp.38-53.
40. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном - М.: Металлургия, 1981; 168 с.
41. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов – М.: Металлургия, 1987; 264 с.
42. Perevezentsev V.N., Rybin V.V., Chuvil'deev V.N. // *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, 40, 887-924.
43. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z. a.o. // *Scripta Materialia*, 2003, 49, 467-472.
44. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z. In book «Nanostructures materials by high-pressure severe plastic deformation»; Springer, 2006; pp.299-304.
45. Kang S.H., Lee Y.S., Lee J.H. // *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 201, 436-440.
46. Sergueeva A.V., Mara N.A., Valiev R.Z., Mukherjee A.K.// *Materials Science and Engineering A*, 2005, 410-411, 413-416.
47. Yamashita A., Horita Z., Langdon T.G. // *Materials Science and Engineering A*, 2001, 300, 142-147.
48. Kim H.K., Kim W.J. // *Materials Science and Engineering A*, 2004, 385, 300-308.
49. Wang Y., Chen M., Zhou F., Ma E. // *Nature*, 2002, 419, 912-915.
50. Krasilnikov V., Lojkowski W., Pakielka Z., Valiev R.Z. // *Materials Science and Engineering A*, 2005, 397, 330-337
51. Gutierrez-Urrutia I., Munoz-Morris M.A., Morris D.G. // *Acta Materialia*, 2007, 55, 1319-1330.
52. Furukawa M., Iwahashi Y., Horita Z. a.o. // *Acta Materialia*, 1997, 45, 4751-4757.
53. Zhilyaev A.P., Gimazov A.A., Soshnikova E.P. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 489, 207-212.
54. Molodova X., Gottstein G., Winning M., Hellmig R.J. // *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460-461, 204-213.
55. del Valle J.A., Carreno F., Ruano O.A. // *Acta Materialia*, 2006, 54, 4247-4259.
56. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M.a.o. // *Acta Materialia*, 2007, 55, 6039-6050.
57. Kim W.J., Hong S.I., Kim Y.S. a.o. // *Acta Materialia*, 2003, 51, 3293-3307.
58. Shafler E., Pippin R. // *Materials Science Engineering A*, 2004, 387-389, 799-804.

59. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. // *Progress in Materials Science*, 2006, 51, 427-556.
60. Conrad H., Jung K. // *Scripta Materialia*, 2005, 53, 581-584.
61. Wei W., Chen G., Wang J., Chen G. // *Rare Metals*, 2006, 25, 697-703.
62. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. // *Progress in Materials Science*, 2006, 51, 427-556.
63. Ashby M.F., Gandli C., Taplin D.M.R. // *Acta Metallurgica*, 1979, 27, 699-729.

## **Раздел I.**

### **Предварительные замечания**

1. Kopylov V.I., Chuvil'deev V.N. // *Russian Metallurgy*, 2004, 1, 16-27.
2. Furukawa M., Utsunomiya A., Matsubara K. a.o. // *Acta Materialia*, 2001, 49, 3829-3838.
3. Iwahashi Y., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G. // *Acta Materialia*, 1998, 46, 3317-3331.
4. Грябовецкая Г.П. Зернограничная диффузия и ползучесть субмикроструктурных металлических материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации – Томск: ТГУ, 2008, 32 с.
5. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.B. a.o. // *Scripta Materialia*, 2001, 44, 873-878.
6. Amouyal Y., Rabkin E. // *Acta Materialia*, 2007, 55, 6681-6689.
7. Amouyal Y., Divinski S.V., Estrin Y., Rabkin E. // *Acta Materialia*, 2007, 55, 5968-5979.
8. Копылов В.И., Макаров И.М., Нестерова Е.В., Рыбин В.В. // *Вопросы материаловедения*, 2002, 29, 273-278.
9. Вергазов А.Н., Рыбин В.В. Методика кристаллографического анализа структуры металлов и сплавов в практике электронной микроскопии; Ленинградский дом научно-технической пропаганды (ЛДНТП): Ленинград, 1984; 40 с.
10. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов; М.: *Металлургия*, 1986; 224 с.
11. Apps P.J., Bowen J.R., Prangnell P.B. // *Acta Materialia*, 2003, 51, 2811-2822.
12. Apps P.J., Berta M., Prangnell P.B. // *Acta Materialia*, 2005, 53, 499-511.
13. Berta M., Apps P.J., Prangnell P.B. // *Materials Science and Engineering A*, 2005, 410-411, 381-385.
14. Bowen J.R. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 483-484, 231-234.
15. Bowen J.R., Mishin O.V., Prangnell P.B., Juul Jensen D. // *Scripta Materialia*, 2002, 47, 289-294.
16. Cabibbo M., Evangelista E., Scalabroni C. // *Micron*, 2005, 36, 410-414.
17. Cao W.Q., Godfrey A., Liu W., Liu Q. // *Materials Letters*, 2003, 57, 3767-3774.

18. Cao W.Q., Godfrey A., Liu W.; Liu, Q. // *Materials Science and Engineering A*, 2003, 360, 420-425.
19. Chen Y.C., Huang Y.Y., Chang C.P., Kao P.W. // *Acta Materialia*, 2003, 51, 2005-2015.
20. Chowdhury S.G., Mondal A., Gubicza J. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 490, 335-342.
21. Eddahbi M., del Valle J.A., Perez-Prado M.T., Ruano O.A. // *Materials Science and Engineering A*, 2005, 410-411, 308-311
22. El-Danaf E.A. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 492, 141-152.
23. Ferry M., Burhan N. // *Acta Materialia*, 2007, 55, 3479-3491.
24. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов*; Наука: Новосибирск, 2001; 232 с.
25. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Girsova N.V. // *The Physics of Metals and Metallography*, 2001, 91, p.532-538.
26. Furuno K., Akamatsu H., Oh-ishi K. a.o. // *Acta Materialia*, 2004, 52, 2497-2507.
27. Goloborodko A., Sitdikov O., Kaibyshev R. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2004, 381, 121-128.
28. Huang W.H., Yu C.Y., Kao P.W., Chang C.P. // *Materials Science and Engineering A*, 2004, 366, 221-228.
29. Jiang Z.Z., Yu S.H., Chun Y.B. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 479, 285-292.
30. Jin L., Lin D., Mao D. a.o. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 426, 148-154.
31. Jin L., Lin D., Mao D. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2006, 423, 247-252.
32. Kaibyshev R., Shipilova K., Musin F., Motohashi Y. // *Materials Science and Engineering A*, 2005, 396, 341-351.
33. Kim K.J., Yang D.Y., Yoon J.W. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 485, 621-626.
34. Kim W.J., An C.W., Kim Y.S., Hong S.I. // *Scripta Materialia*, 2002, 47, 39-44.
35. Mazurina I., Sakai T., Miura H., Sitdikov O., Kaibyshev R. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 473, 397-305.
36. Mazurina I., Sakai T., Miura H. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 486, 662-671.
37. Mishin O.V., Juul Jensen D., Hansen N. // *Materials Science and Engineering A*, 2003, 342, 320-328.
38. Mishra A., Kad B.K., Gregori F., Meyers M.A. // *Acta Materialia*, 2007, 55, 13-28.

39. Prangnell P.B., Bowen J.R., Apps P.J. // *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375-377, 178-185.
40. Reihanian M., Ebrahimi R., Moshksar M.M. a.o. // *Materials Characterization*, 2008, 59, 1312-1323.
41. Sitdikov O., Sakai T., Avtokratova E. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2007, 444, 18-30.
42. Sun P.L., Kao P.W., Chang C.P. // *Scripta Materialia*, 2004, 51, 565-570.
43. Sun P.L., Cerreta E.K., Bingert J.F. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2007, 464, 343-350.
44. Sun P.L., Yu C.Y., Kao P.W., Chang C.P. // *Scripta Materialia*, 2002, 47, 377-381.
45. Suwas S., Gottstein G., Kumar R. // *Materials Science and Engineering A*, 2007, 471, 1-14.
46. Valiev R.Z., Langdon T.G. // *Progress in Materials Science*, 2006, 51, 881-981.
47. Wang Y.Y., Sun P.L., Kao P.W., Chang C.P. // *Scripta Materialia*, 2004, 50, 613-617.
48. Waryoba D.R., Kalu P.N., Crooks R. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 494, 47-51.
49. Zhilyaev A.P., Swisher D.L., Oh-ishi K. a.o. // *Materials Science and Engineering A*, 2006, 429, 137-148.
50. Zhilyaev A.P., Oh-ishi K., Raab G.I., McNelly T.R. // *Materials Science and Engineering A*, 2006, 441, 245-252.
51. Zhilyaev A.P., Kim B.-K., Nurislamova G.V. a.o. // *Scripta Materialia*, 2002, 46, 575-580.
52. Molodova X., Gottstein G., Winning M., Hellmig R.J. // *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460-461, 204-213.
53. Валиев Р.З., Александров И.В. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* – М.: Логос, 2000; 272 с.
54. Gubicza J., Nam N.H., Balogh L. a.o. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 378, 248-252.
55. Yang Z.Q. // *Materials Letters*, 2006, 60, 3846-380.
56. Andrievskii R.A., Glezer A.M. // *The Physics of Metals and Metallurgy*, 1999, 88, 45-66.
57. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы* – Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2003; 279 с.
58. Cao W.Q., Gu C.F., Pereloma E.V., Davies C.H.J. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 492, 74-79.
59. Setman D., Schafner E., Korznikova E., Zehetbauer M.J. // *Materials Science and Engineering A*, 2008, 493, 116-122.

60. Wert Ch.A., Thomson R.M. *Physics of Solids* - Moscow, 1969; 559 p.
61. Физическое металловедение / Под ред. Кана Р.У. – М.: Metallurgiya, 1987, 640 с.
62. Эпштейн Г.Н. *Строение металлов, деформированных взрывом* – М.: Metallurgiya, 1988; 280 с.
63. Гусев А.И.; Ремпель А.А. *Нанокристаллические материалы* – М.: Физматлит, 2001; 224 с.
64. Морохов И.Д., Трусов Л.Д., Лаповок В.И. *Физические явления в ультрадисперсных средах* – М.: Наука, 1984; 472 с.
65. Фрост Г.Дж.; Эшби М.Ф. *Карты механизмов деформации* – Челябинск: Metallurgiya, 1989; 328 с.
66. Чувильдеев В.Н. *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения* – М.: Физматлит, 2004; 304 с.

#### Глава 1

1. Cahn R.W. *The Coming of Materials Science* - Pergamon Materials Series, England; University of Cambridge: Cambridge, 2001; 568 p.
2. Grabski M.W., Korski R. // *Philosophical Magazine*, 1970, 22, 707-715.
3. Pumphrey P.H., Gleiter H. // *Philosophical Magazine*, 1975, 32, 881-885.
4. Gleiter H. // *Acta Metallurgica*, 1979, 27, 1749-1754.
5. Gleiter H., Mahajan S., Bachmann, K.J. // *Acta Metallurgica*, 1980, 28, 1603-1610.
6. Gleiter H. // *Progress in Materials Science*, 1981, 25, 125-183.
7. Kwiecinski J., Wyrzykowski J. // *Acta Metallurgica*, 1991, 39, 1953-1958.
8. Lojkowski W. // *Acta Metallurgica*, 1991, 39, 1891-1899.
9. Lojkowski W., Grabski M.W. In *Deformation of polycrystals. Mechanism and microstructure*; Proc. 2nd Ris. International Symp. on Materials Science; Materials Research Department Ris National Laboratory: Ris, Denmark, 1981; pp. 329-333.
10. Lojkowski W., Wyrzykowski J. // *Scripta Metallurgica*, 1988, 22, 17-20.
11. Styczynska M., Lojkowski W. // *Scripta Metallurgica*, 1985, 19, 1409-1413.
12. Varin R.A. // *Physics State Solids (a)*, 1979, 52, 347-356.
13. Varin R.A. // *Scripta Metallurgica*, 1980, 14, 337-340.
14. Varin R.A., Tangri K. // *Metallurgical Transactions*, 1981, 12A, 1859-1866.
15. Varin R.A., Tangri K. // *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1982, B73, 144-148.
16. Varin R.A., Tangri K. // *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1982, B73, 654-658.
17. Ishida Y., Hasegawa T., Nagata F. // *Materials Transactions JIM*, 1968, 9, 504-508.
18. Watanabe T. // *Materials Science Forum*, 1997, 243-245, 21-30.

19. Valiev R.Z., Gertsman V.Yu., Kaibyshev O.A. // Scripta Metallurgica, 1983, 17, 853-856.
20. Valiev R.Z., Kaibyshev O.A. // Acta Metallurgica, 1983, 31, 2121-2128.
21. Valiev R.Z., Gertsman V.Yu., Kaibyshev O.A. // Physics State Solids (a), 1980, 61, 95-99.
22. Valiev R.Z., Gertsman V.Yu., Kaibyshev O.A. // Physics State Solids (a), 1983, 77, 97-105.
23. Valiev R.Z., Kaibyshev O.A. // Journal de Physique, 1985, 46, 641-644.
24. Перевезенцев В.Н.; Рыбин В.В.; Орлов А.Н. // Поверхность, 1982, 6, 134-142.
25. Валиев Р.З.; Герцман В.Ю., Кайбышев О.А. // Физика твердого тела, 1990, 22, 2213-2216.
26. Hillert M., Purdy G.R. // Acta Metallurgica, 1978, 26, 333-340.
27. Smidova K., Gottschalk, Gleiter H. // Acta Metallurgica, 1978, 26, 1833-1836.
28. Gottschalk W., Smidoda K., Gleiter H. // Acta Metallurgica, 1980, 28, 1653-1656.
29. Valiev R.Z., Kaibyshev O.A., Astanin V.V., Emaletdinov A.K. // Physics State Solids (a), 1983, 78, 439-448.
30. Varin R.A., Kurzydowski K.J., Tangri K. // Materials Science and Engineering A, 1986, 80, 11-14.
31. Siegel R.W. // Materials Science and Engineering A, 1993, 168, 189-197.
32. Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов Р.И. и др. // ДАН СССР, 1988, 301, 864-866.
33. Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р. // Физика металлов и металловедение, 1992, 4, 70-86.
34. Gleiter H. // Progress in Materials Science, 1989, 33, 223-315.
35. Grabovetskaya G.P., Mishin I.P., Ratochka I.V. a.o. // Technical Physics Letters, 2008, 34, 136-138.
36. Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Nokhrin A.V. a.o. // Doklady Physics, 2004, 49, 296-302.
37. Борисов В.Т., Голиков В.М. и др. // Физика металлов и металловедение, 1964, 17, 881-885.
38. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации – Челябинск: Metallurgiya, 1989, 328 с.
39. Валиев Р.З., Владимиров В.И., Герцман В.Ю. и др. В кн. «Дисклинация и ротационная деформация твердых тел», Ленинградский физико-технический институт: Ленинград, с. 206-209.
40. Валиев Р.З., Владимиров В.И., Герцман В.Ю. и др. // Физика металлов и металловедение, 1990, 3, 31-38.
41. Валиев Р.З., Герцман В.Ю., Кайбышев О.А., Сергеев В.И. // Металлофизика, 1983, 5, 94-100.
42. Lartigue S., Priester L. // Acta Metallurgica, 1983, 31, 1809-1819.

43. Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Чувильдеев В.Н. // Поверхность, 1983, 10, 108-115.
44. Рыбин В.В., Зисман А.А., Золотаревский Н.Ю. // Физика твердого тела, 1985, 27, 181-186.
45. Perevezentsev V.N., Pupylin A.S., Svirina J.V. // Materials Science and Engineering A, 2005, 410-411, 273-276.
46. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения – М.: Физматлит, 2004, 304 с.
47. Атомная структура межзеренных границ. Под ред. Орлова А.Н. – М.: Мир, 1978, 291 с.
48. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах – М.: Metallurgia, 1980, 156 с.
49. Косевич В.М. и др. Структура межкристаллитных и межфазных границ – М.: Metallurgia, 1980, 256 с.
50. Бокштейн Б.С., Копетский И.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах – М.: Metallurgia, 1986, 224 с.
51. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Кишкин С.Т. и др. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов – М.: Metallurgia, 1987, 272 с.
52. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов – М.: Metallurgia, 1987, 213 с.
53. Копетский Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых материалах – М.: Наука, 1987, 158 с.
54. Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах. Под ред. Бокштейна Б.С. – М.: Наука, 1988, 272 с.
55. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз – М.: Машиностроение, 1991, 448 с.
56. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов – Новосибирск: Наука, 1998, 184 с.
57. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть I. – М.: МИСИС, 1999, 384 с.
58. Фионова Л.К. // Физика металлов и металловедение, 1992, 4, 8-13.
59. Бернал Дж., Кинг С. В кн. «Физика простых жидкостей. Статистическая теория» - М.: Мир, 1971, 116 с.
60. Ashby M.F., Spaepen F.A., Williams S. // Acta Metallurgica, 1978, 26, 1647-1663.
61. Li J.C.M. // Surface Science, 1972, 31, 12-27.
62. Chalmers H., Gleiter H.A. // Philosophical Magazine, 1971, 23, 1541-1546.
63. Sutton A.P., Vitek V. // Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1983, A309, 1-36.

64. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем – М.: Мир, 1982, 592 с.
65. Mott N.F. // Proc. Phys. Soc., 1948, 60, 391-394.
66. Seeger A., Schottky G. // Acta Metallurgica, 1959, 7, 495-503.
67. Ke T.S. // Journal of Applied Physics, 1949, 20, 274-280.
68. Gifkins R.C. // Materials Science and Engineering, 1967, 2, 181-185.
69. Frost H.J., Ashby M.F., Spraeen F. // Scripta Metallurgica, 1980, 14, 1051-1054.
70. Aaron H.B., Bolling G.F. // Surface Science, 1972, 31, 27-49.
71. Wolf R. // Scripta Metallurgica, 1989, 23, 1913-1918.
72. Книжник Г.С. // Поверхность, 1982, 5, 50-56.
73. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах – М.: Metallurgiya, 1978, 176 с.
74. МакЛин Д. Границы зерен в металлах – М.: Гос. изд. н.-т. лит-ры по черной и цветной металлургии, 1960, 322 с.
75. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах – М.: Metallurgiya, 1972, 160 с.
76. Хирт Дж, Лоте И. Теория дислокаций – М.: Атомиздат, 1972, 599 с.
77. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем – М.: Metallurgiya, 1987, 248 с.
78. Поверхностная энергия твердых металлических фаз – М.: Атомиздат, 1973, 172 с
79. Hasson G.C., Goux C. // Scripta Metallurgica, 1971, 5, 889-894.
80. Grain Boundary Structure and Properties. Eds. Chadwick G.A., Smith D.A. - L., N-Y, San Francisco, Academic Press, 1976, 380 p.
81. Прован Дж., Бамиро О. В кн. “Атомная структура межзеренных границ” – М.: Мир, 1978, с. 154-179.
82. Prowan J.W., Vamiro O.A. // Acta Metallurgica, 1977, 25, 309-319.
83. Ewing R.H., Chalmers B. // Surface Science, 1972, 31, 161-171.
84. Чувильдеев В.Н. // Расплавы, 1996, 3, 3-15.
85. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов – Киев: Наукова думка, 1985, 437 с.
86. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах - М.: Metallurgiya, 1989, 384 с.
87. Механические свойства металлов и сплавов – Киев: Наукова думка, 1986, 567 с.
88. Wolf D. // Philosophical Magazine, 1989, 59, 667-680.
89. Wolf D. // Acta Metallurgica, 1990, 38, 781-790.

90. Boke J.L., Brebek G., Limozh I. in book «Physical Metallurgy». Eds. Cahn, R.W., Haasen, P., Moscow, 1987, pp.98-177.
91. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов – М.: Metallurgiya, 1973, 206 с.
92. Ballufi R.W., Kwok T., Bristowe P.D. a.o. // Scripta Metallurgica, 1981, 15, 951-956.
93. Ciccotti G., Guillope M., Pontikis V. in Proc. Conf. Diffusion in Metals and Alloys, Ed. Kednes, F.J., Kossuth Univ.: Debrecen, Hungary.
94. Лариков Л.Н., Исаичев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. Справочник – Киев: Наукова думка, 1987, 510 с.
95. Kedves F.S., Erdelyi G. // Defect and Diffusion Forum, 1989, 66-69, 175-188.
96. Erdelyi G., Lojkowski W., Beke D.L. a.o. // Philosophical Magazine A, 1987, 56, 673-680.
97. Friesel M., Lojkowski W., Gust W., Predel B. // Defect and Diffusion Forum, 1991, 75, 229-238.
98. Lojkowski W., Soderval U., Swiderski J. a.o. In Proceedings os IUMRS-ICAM-93, Sunshine City, Ikatoburo, Tokyo, Japan, 1993.
99. Vieregge K., Herzing Chn., Lojkowski W. // Scripta Metallurgica, 1991, 25, 1707-1712.
100. Straumal B.B., Klinger L.M., Shvindlerman L.S. // Acta Metallurgica, 1984, 32, 1355-1364.
101. Martin G., Blackburn D.A., Adda Y. // Physics State Solids, 1967, 23, 223-228.
102. Фридель Дж. Дислокации – М.: Мир, 1967, 626 с.
103. Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Орлов А.Н. // Поверхность, 1982, 6, 134-142.

## **Раздел II**

### **п.2.1**

1. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Metallurgiya, 1980. 156 с.
2. Nieh T.G., Wadsworth D., Sherby O.D. Superplasticity in Metals and Ceramics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997. 316 p.
3. Perevezentsev V.N., Rybin V.V., Chuvil'deev V.N. // Acta Metallurgica et Materialia. 1992. V. 40. P. 887.
4. Langdon T.G. Seventy-five years of superplasticity: Historic developments and new opportunities.// Journal of Materials Science. 2009. v. 44. P. 5998-6010.
5. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
6. Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Чувильдеев В.Н. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1985. № 11. С. 101-108.

7. Чувильдеев В.Н., Пирожникова О.Э., Петряев А.В. // ФММ. 2001. Т. 92. С. 14-19.
8. Furukawa M., Utsunomiya A., Matsubara K. et al // Acta Materialia. 2001. 49. P. 3829-3838.
9. Земский С.В., Фомин Н.Е., Мальцева Г.К. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 91-97.
10. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Metallurgia, 1989. 328 с.

## **п.2.2**

1. Nieh T.G., Wadsworth D., Sherby O.D. Superplasticity in Metals and Ceramics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997. 316 p.
2. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Metallurgia, 1981. 168 с.
3. Perevezentsev V.N., Rybin V.V., Chuvil'deev V.N. // Acta Metallurgica et Materialia. 1992. V. 40. P. 887.
4. Higashi K., Nieh T.G., Wadsworth J. // Acta Metallurgica. 1995. V. 43. P. 3275.
5. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
6. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. // Поверхность. 1982. Т. 6. С. 134.
7. Чувильдеев В.Н., Щавлева А.В., Грязнов М.Ю., Нохрин А.В. // Доклады академии наук. 2006. Т. 410. № 3. С. 335-339.
8. Kang S.H., Lee Y.S., Lee J.H. // Journal of Materials Processing Technology. 2008. V. 201. P. 436.
9. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z. a.o. // Scripta Materialia. 2003. V. 49. P. 467.
10. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z. / In book «Nanostructures materials by high-pressure severe plastic deformation». N.-Y.: Springer, 2006. P.299.

## **п. 2.3**

1. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Metallofizika vysokoprotchnykh spлавов. М.: Metallurgia, 1986. 312 с.
2. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
3. Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко. М.: Metallurgia, 1973. 384 с.
4. Kashyap V.P., Tangri K. // Acta Materialia. 1997. V. 45. P. 2383-2395.

5. Meyers M.A., Andrade U.R., Chokshi A.H. // *Metall.Mater.Trans. A*. 1995. V. 26A. P. 144.
6. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
7. Поздняков В.А. // *Физика металлов и металловедение*. 2003. Т. 96. С. 114-128.
8. Kim W.J., Hong S.I., Kim Y.S. a.o. // *Acta Materialia*. 2003. V. 51. P. 3293-3307.
9. Yamashita A., Horita Z., Langdon T.G. // *Mater.Sci.Eng. A*. 2001. V. 300. P. 142-147.
10. Messemaker J. De., Verlinden B., Van Humbeeck J. // *Mater.Let.* 2004. V. 58. P. 3782.
11. Gutierrez-Urrutia I., Munoz-Morris M.A., Morris D.G.// *Acta Mater.* 2000. V. 55. P. 1319-1330.
12. Degtyarev M., Chashchukhina T., Voronova L. a.o. // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 6039-6050.
13. Wei W., Chen G., Wang J., Chen G. *Rare // Metals*. 2006. V. 25. P. 697-708.
14. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
15. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И., Лопатин Ю.Г., Мелехин Н.В., Пирожникова О.Э., Мышляев М.М., Сахаров Н.В. // *Деформация и разрушение материалов*. 2009. № 12. С. 17-25.

#### **п. 2.4.**

1. Грабовецкая Г.П. Автореф. дисс. д.ф.-м.н. Томск: ГОУ ВПО «Томский государственный университет», 2008. 32 с.
2. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.V. a.o. // *Scripta Materialia*. 2001. V. 44. Iss. 6. P. 873-878.
3. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В. // *Физика металлов и металловедение*. 2001. Т. 91. №5. С. 107-112.
4. Amouyal Y., Divinski S.V., Estrin Y., Rabkin E. // *Acta Materialia*. 2007. V. 55. Iss. 17. P. 5968-5979.
5. Kim H.-K. // *Journal of Materials Science*. 2004. V. 39. P. 7107-7109.
6. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
7. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
8. Fujita T., Horita Z., Langdon T.G. // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 371. Iss. 1-2. P. 241-250.
9. Чувильдеев В.Н., Пирожникова О.Э., Петряев А.В. // *Физика металлов и металловедение*. 2001. Т. 92. №6. С. 14-19.

10. Kim H.K., Kim W.J. // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 385. Iss. 1-2. P. 300-308
11. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. *Карты механизмов деформации*. Челябинск: Metallurgy, 1989. 328 с.
12. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В. и др. // *Физика металлов и металловедение*. 2003. Т. 96. №5. С. 51-60.
13. Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. и др. // *Металлы*. 2004. №2. С.41-55.
14. Molodova X., Gottstein G., Winning M., Hellmig R.J. // *Materials Science and Engineering A*. 2007. V. 460-461. Iss. 15. P. 204-213.
15. Амирханов Н.М., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. // *Физика металлов и металловедение*. 1998. Т. 86. №3. С. 99-105.
16. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. *Рекристаллизация металлов и сплавов*. М.: МИСИС, 2005. 432 с.

## **п.2.5**

11. Рыбин В.В. *Большие пластические деформации и разрушение металлов*. М.: Metallurgy, 1986. 224 с.
12. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В., Макаров И.М., Лопатин Ю.Г. // *Доклады Академии Наук*. 2004. т.396. №3. с.332-338.
13. Чувильдеев В.Н. *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения*. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
14. Лихачев В.А., Хайров Р.Ю. *Введение в теорию дисклинаций*. Л.: Изд. ЛГУ, 1975. 183 с.
15. Перевезенцев В.Н., Пирожникова О.Э., Чувильдеев В.Н. // *ФММ*. 1991. Вып. 4. С. 33-41.
16. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. *Карты механизмов деформации*. Челябинск: Metallurgy, 1989. 328 с.
17. *Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко*. М.: Metallurgy, 1973. 384 с.
18. Huang W.H., Yu C.Y., Kao P.W., Chang C.P. // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 356. P. 321-328.
19. Raab G.I., Soshnikova E.P., Valiev R.Z. // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 387-389. P. 674-677.

20. Shin D.H., Pak J.-J., Kim Y.K., park K-T., Kim Y.-S. // *Materials Science and Engineering A*. 2002. V. 325. P. 31-37.
21. Goloborodko A., Sitdikov O., Kaibyshev R., Miura H., Sakai T. // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 381. P. 121-128.
22. Chen Y.C., Huang Y.Y., Chang C.P., Kao P.W. // *Acta Materialia*. 2003. V. 51. P. 2005-2015.
23. Kubota K., Mabuchi M., Higashi K. // *Journal of Materials Science*. 1999. V. 34. P. 2255-2262.