Федеральное агентство по образованию Российской Федерации Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»

Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение»

А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова, О.Э. Пирожникова, Н.В. Мелехин, Ю.Г. Лопатин, А.В. Щавлева, В.И. Копылов

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем»

> Нижний Новгород, 2007 г.

Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С., Пирожникова О.Э., Мелехин Н.В., Лопатин Ю.Г., Щавлева А.В., Копылов В.И. Механические свойства нано- и микрокристаллических металлов. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2007, 46 с.

Учебное пособие посвящено описанию физико-механических свойств нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. В пособии обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований термической стабильности механических свойств нано- и микрокристаллических материалов, а также рассмотрены вопросы влияния диффузионно-контролируемых процессов возврата, рекристаллизации и старения на механические и электрические свойства нано- и микрокристаллические свойства нано- и микрокристаллических материалов.

Пособие предназначено для специалистов в области физики металлов и физического материаловедения, студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

оглавление

Предисловие авторов	4
Введение	5
ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ	8
1.1 Введение	8
1.2 Обсуждение традиционных моделей	9
1.2.1 Вопрос о невозможности активации дислокационного скольжения	9
1.2.2 Вклад зернограничного проскальзывания	10
1.3 Описание и анализ экспериментальных результатов	12
1.3.1 Подход к определению параметров уравнения Холла-Петча	12
1.3.1.1 Традиционный подход	12
1.3.1.2 Определение параметров соотношения Холла-Петча на основе	
анализа результатов релаксационных испытаний	13
1.3.2 Механические свойства НМК металлов в состоянии после РКУП	15
1.3.2.1 Описание экспериментальных результатов	15
1.3.2.2 Анализ экспериментальных результатов	16
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗВРАТА И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НМК МЕТАЛЛОВ	23
2.1 Описание экспериментальных результатов	23
2.2 Анализ экспериментальных результатов	28
2.3 Влияние миграции границ зерен на механические свойства. Эффект	
аномального упрочнения при отжиге нано- и микрокристаллических	
металлов	28
2.3.1 Описание экспериментальных результатов	28
2.3.2 Модель зернограничного упрочнения в НМК материалах	29
2.3.3 Модель аномального упрочнения при отжиге НМК материалов	34
2.3.4 Обсуждение результатов	37
2.3.5 Качественный анализ результатов	38
Список рекомендуемой литературы	42
Список сокращений и условных обозначений	45

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Учебное пособие по курсу «Физика новых материалов» предназначено для студентов старших курсов, магистров и аспирантов, изучающих физику металлов и физическое материаловедение.

В пособии рассматривается широкий круг вопросов, связанных с описанием особенностей эволюции физико-механических свойств при деформации и нагреве нано- и микрокристаллических (НМК) металлов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. Особый упор при рассмотрении данного вопроса сделан на проблеме связи параметров структуры НМК материалов с их механическими свойствами.

При выборе уровня изложения авторы исходили из того, что читатели знакомы с основами теории дефектов, физики металлов и основными понятиями теории фазовых превращений в твердых телах. В пособии сделана попытка изложения материала в той форме, которая позволяет «рассмотреть» каждую задачу (проблему, явление) «со всех сторон»: в каждой главе дан обзор наиболее важных экспериментальных результатов, подробно описана физическая модель явления, приведено обсуждение и анализ экспериментальных результатов и, в ряде случаев, проведено сопоставление результатов численных расчетов с экспериментальными данными.

Результаты, которые легли в основе данного пособия, получены в лаборатории «Физики металлов» НИФТИ ННГУ в тесном сотрудничестве с ФТИ НАН Беларуси.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории «Физики металлов» НИФТИ ННГУ, кафедры Физического материаловедения Физического факультета ННГУ, а также лаборатории упрочняющих технологий Нф ИМАШ РАН за полезные обсуждения и плодотворную критику.

Выполнению работ весьма способствовала финансовая поддержка со стороны ряда фондов. Авторы выражают признательность за поддержку Международному научнотехническому центру ISTC (грант №2809), Фонду гражданских исследований и разработок США CRDF (гранты №22-Е-01-03, №Y2-Р-01-04), Российскому фонду фундаментальных исследований РФФИ (гранты №05-08-18262а, 06-08-01119), программе фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов», а также Научно-образовательному центру «Физика твердотельных наноструктур» ННГУ и программе «Фундаментальные исследования в высшем образовании» (BRHE).

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнуты большие успехи в получении и исследовании нового класса металлических материалов – материалов с нано- и микрокристаллической (НМК) структурой, полученной методами интенсивного пластического деформирования. Одной наиболее эффективных технологий деформационного получения объемных ИЗ металлических материалов с размером зерна порядка сотен нанометров является технология равноканального углового прессования (РКУП). Основная идея этого метода состоит в том, чтобы создать в объемном образце однородную деформацию простого сдвига и за один цикл обработки подвергнуть материал деформации порядка ста процентов, сохраняя неизменным сечение образца. Повторяя многократно такую обработку можно достичь в материале очень высокой степени деформации и обеспечить условия существенного измельчения его зеренной структуры. Механизмы деформационного измельчения структуры в настоящее время достаточно изучены, что позволяет управлять величиной получаемого зерна путем изменения температуры и скорости деформации в процессе РКУП.

Управление структурой с помощью оптимизации условий РКУП, а также условий предварительной и последеформационной термообработок позволяет получать материалы, в том числе чистые металлы, с особыми физико-механическими свойствами. Эти свойства, определяются главным образом, их зеренной и дислокационной структурой, и в первую очередь высокой долей большеугловых границ зерен, а также высокой плотностью равномерно распределенных дислокаций.

Специфической особенностью структуры НМК чистых металлов является ee термическая нестабильность. Температура рекристаллизации таких металлов, как правило существенно ниже обычной. Во время нагрева в них наблюдается аномальный рост зерен, аномальное упрочнение и другие необычные эффекты. Проблема стабильности структуры эффективно решается путем микролегирования. Легирующие элементы и ИХ концентрация выбираются таким образом, чтобы обеспечить возможность закалки материала перед РКУП и обеспечить выделение когерентных частиц второй фазы при последующей термообработке. Эти частицы выступают весьма эффективными стабилизаторами зеренной структуры и существенно увеличивают температурный интервал существования наноструктур.

Особенности физико-механических свойств НМК материалов связаны с их особой зеренной и дислокационной структурой. Это означает, что основные физические свойства

(электрические, магнитные и тепловые) изменяется в таких материалах незначительно, а свойства, существенно зависящие от уровня дефектности могут изменяться весьма заметно. Так, изменение удельного электросопротивления (связанное с вкладом границ зерен), при размере зерна порядка 1 микрона составляет величину менее 1%. Коэрцитивная сила в ферромагнитных металлах (никель, железо) повышается в 2-3 раза, что является обычным для сильнодеформированных структур. Упругие модули материалов изменяются не более чем на 10÷15%. В то же время, весьма существенные изменения наблюдаются в диффузионных свойствах, в особенности в диффузионных свойствах границ зерен. Здесь энергия активации зернограничной диффузии уменьшается на 20÷30%, что при температуре порядка 0.3 от температуры плавления, дает повышение коэффициента диффузии в 100÷1000 раз.

С практической точки зрения представляется весьма интересным повышение прочностных свойств НМК металлов, таких как предел текучести и предел прочности. Обычно, при размерах зерен порядка 100 нанометров предел текучести повышается в двачетыре раза по сравнению с типичными значениями. Этот эффект связан с упрочняющим действием границ зерен и во многих может быть описан соотношением Холла-Петча. Однако в ряде случаев в НМК металлах соотношение Холла-Петча не выполняется и зависимость предела текучести от размера зерна оказывается более сложной.

Важно отметить, что существенное повышение прочности НМК сплавов не сопровождается обычным для традиционного упрочнения падением пластичности. Во многих случаях, путем оптимальной обработки, можно создать НМК материал, обладающий и повышенной прочностью и повышенной пластичностью. Эта особенность НМК материалов связана с тем, что высокая прочность НМК материалов обусловлена иными причинами, чем прочность обычных материалов, упрочненных за счет холодной или теплой деформации. Во первых, отличаются механизмы упрочнения: в НМК материалах высокая прочность собусловлена зернограничным упрочнения, а в обычных материалах прочность создается за счет дислокационного упрочнения. Во вторых, существенно отличается масштаб неоднородности полей внутренних напряжений. Этот масштаб, как правило, пропорционален размеру зерна и в НМК материалах он оказывается субмикронным, а в обычных материалах имеет масштаб порядка десятков микрон.

Наряду с упрочнением, практический интерес представляет также явление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности, наблюдаемое в НМК материалах при повышенных температурах (порядка 0.4 от температуры плавления) и определенных скоростях деформации. В этих условиях в НМК материалах наблюдается весьма высокая пластичность и деформация до разрушения при растяжении достигает сотен и тысяч процентов.

В настоящем пособии рассмотрены, главным образом, прочностные и пластические свойства НМК материалов при комнатных температурах – наиболее важные с точки зрения использования этих материалов в качестве материалов для деталей машин, миниатюрных и особо точных деталей проборов и элементов ответственных конструкций.

Во введении приведен анализ прочностных и пластических свойств НМК материалов. Показано, что НМК материалы, структура которых сформирована методом РКУП обладают рядом уникальных свойств, делающих данный тип материалов новым классом *конструкционных* материалов.

Первая и вторая главы пособия посвящены анализу влияния размера зерна на механические свойства НМК материалов и, в частности, вопросу об аномалиях соотношения Холла-Петча в НМК материалах. Во второй главе описана модель аномального упрочнения при отжиге НМК материалов и проведено сопоставление результатов численного моделирования с экспериментальными данными.

ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

1.1 Введение

В поликристаллических металлах влияние среднего размера зерна d на величину предела текучести σ_т принято описывать с помощью соотношения Холла-Петча:

$$\sigma_{\rm T} = \sigma_{\rm o} + K/\sqrt{d} \tag{1.1}$$

где σ_0 – напряжение, характеризующее сопротивление пластической деформации со стороны кристаллической решетки и дефектов решетки, препятствующих движению решеточных дислокаций; К – коэффициент, характеризующий вклад в упрочнение со стороны границ зерен.

Для теоретического обоснования зависимости (1.1) и оценок коэффициента К используется несколько моделей: модель «скоплений», объясняющая влияние размера зерна на $\sigma_{\rm T}$ концентрацией напряжений в скоплениях дислокаций, моделирующих индивидуальные полосы скольжения, модели деформационного упрочнения, объясняющая соотношение (1.1) зависимостью плотности дислокаций или длины их пробега от размера зерна, модель, использующая представление об особенностях механизмов работы поверхностных или зернограничных дислокационных источников в процессе передачи скольжения от зерна к зерну и, наконец, модель, базирующаяся на представлениях о двух типах дислокаций - статически запасенных и геометрически необходимых.

Указанные модели позволяют качественно объяснить степенной характер зависимости предела текучести от размера зерна в предположении о постоянстве параметра К. Если говорить точнее, вопрос о вычислении значения параметра К и определения его зависимости от условий деформации (температуры деформации Т, скорости деформации **&**, степени деформации є и т.д.) в указанных моделях не обсуждается.

Вместе с тем, к настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных, которые не удается интерпретировать в рамках традиционных представлений о постоянстве параметра К. В частности, в ряде экспериментальных работ обнаружена существенная зависимость коэффициента К от степени и скорости предварительной деформации, температуры и времени предварительного дорекристаллизационного отжига и т.д.

Особенно сложная картина наблюдается в НМК металлах полученных методами интенсивного пластического деформирования. Имеющиеся здесь данные весьма противоречивы. В ряде работ обнаружена классическая линейная зависимость σ_{r} -d^{-1/2}; отмечены факты отсутствия зависимости σ_{r} от размера зерна, а также наличие интервала размеров зерен, где наблюдается уменьшение предела текучести с уменьшением размера зерна (так называемый эффект «обратного» или «аномального» соотношения Холла-Петча).

Целью настоящего параграфа является разработка модели, позволяющей в рамках единого подхода рассчитать параметры уравнения Холла-Петча в НМК материалах и объяснить обнаруженные в этих материалах особенности зависимости предела текучести от размера зерна.

1.2 Обсуждение традиционных моделей

В настоящее время для объяснения аномалий эффекта Холла-Петча в НМК материалах разработан целый класс качественных полуфеноменологических моделей, заметную роль в которых играют модели, предполагающие существенное ускорение процессов зернограничного проскальзывания в НМК материалах при невозможности активации процессов обычного дислокационного скольжения.

Обсудим эти предположения подробнее.

1.2.1 Вопрос о невозможности активации дислокационного скольжения

Вопрос о возможности или невозможности осуществления дислокационного скольжения в НМК металлах следует разделить на два независимых вопроса – вопрос о (а) возможности «срабатывания» источника Франка-Рида в НМК металлах и (б) о возможности образования дислокационных скоплений в НМК металлах.

В первом приближении напряжение «срабатывания» источника Франка-Рида можно представить в виде:

$$\sigma_{\rm c} = {\rm Gb}/\lambda, \qquad (1.2)$$

где λ - расстояние между точками закрепления дислокаций. Примем, что дислокационный источник располагается в центре зерна и λ =d/2. Подставляя в (1.2) значения параметров для НМК меди: d = 0.2 мкм, G = 42.1 ГПа, b = 0.256 нм можно получить, что напряжение «срабатывания» источника Франка-Рида в НМК меди составляет 84 МПа, что существенно ниже экспериментальной величины предела текучести (~300 МПа). Следует отметить, что при напряжениях течения равных пределу текучести величина λ , оцененная

из (1.2) составляет 35 нм. Таким образом можно сделать вывод, что в НМК металлах полученных методами ИПД могут выполнены все условия, необходимые для работы дислокационных источников и генерации новых решеточных дислокаций.

Оценим минимальный размер зерна, при котором в НМК металле возможно образование дислокационных скоплений.

В соответствии с традиционными представлениями теории дислокаций число дислокаций в скоплении (n) может быть представлено в виде:

$$n = \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \left(\frac{\sigma}{G} \right) \left(\frac{L_{\perp}}{b}\right), \tag{1.3}$$

где σ - напряжение течения, L_{\perp} - длина дислокационного скопления, ν - коэффициент Пуассона. Подставляя в (1.3) характерные для НМК меди значения параметров ($\sigma \sim \sigma_{\rm T}$ = 300 МПа, G = 42100 МПа, b = 0.256 нм, ν = 0.38) и предполагая, что L_{\perp} = d/2, можно оценить величину минимального размера зерна d_{min}, при котором дислокационных скоплений не образуется (n≥2). Для НМК меди эта величина d_{min} = ~280 нм.

Таким образом, в НМК металлах с размером зерна d~0.1÷0.2 мкм при напряжениях порядка предела текучести дислокационные скопления могут и не возникать, хотя работа дислокационных источников Франка – Рида возможна.

Следует отметить, что плотность решеточных дислокаций в НМК меди, оцениваемая по традиционному соотношению $\rho_v = n$ (L/V) в данном случае (при n=1, d = 0.2 мкм, L~d, V=d³) будет составлять $\rho_v \sim d^{-2} = 2.5 \cdot 10^{13}$ м⁻², что сопоставимо с экспериментально наблюдаемыми высокими значениями плотностей дислокаций в НМК металлах, определяемыми методами рентгеноструктурного анализа.

1.2.2 Вклад зернограничного проскальзывания

Вопрос о вкладе зернограничного проскальзывания (ЗГП) в общую долю деформации НМК металлов (при комнатной температуре) весьма неоднозначен и спорен.

В настоящее время известны экспериментальные данные по исследованию процессов деформации НМК меди непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Носковой Н.И. с соавторами было показано, что при деформации НМК меди с размером зерна 30-50 нм при скорости 10^{-5} с⁻¹ в условиях комнатной температуры наблюдается поворот зерен на $0.5 \div 30^{\circ}$ без существенного изменения их формы и размеров. На основе этого рядом авторов было сделано предположение о существенном влиянии зернограничного проскальзывания на общую скорость деформации нанокристаллических металлов.

Для анализа роли зернограничного проскальзывания в деформации НМК материалов необходимо сделать дополнительные предположения о характере связи скорости зернограничной деформации, напряжения течения и размера зерен.

Предположим, что зернограничная деформация в НМК материалах подчиняется либо обычному соотношению, используемому для описания зернограничного проскальзывания при сверхпластической деформации, либо описывается выражением, используемым при описании зернограничного проскальзывания в условиях диффузионной ползучести Кобла.

В первом случае выражение для скорости ЗГП имеет вид:

$$\mathscr{B}_{b}^{(1)} = A \left(\frac{\sigma}{G}\right)^{2} \left(\frac{G\Omega}{kT} \left(\frac{\delta D_{b}^{*}}{b^{3}}\right) \left(\frac{b}{d}\right)^{2}$$
(1.4)

где A = 10^2 , G $\Omega/kT_m = 50$ (для комнатной температуры G $\Omega/kT = 50 \cdot T_m/T = 10$), $\sigma = \sigma_T = 300$ МПа, G = 42100 МПа, δ =2b, b = 0.256 нм, D^{*}_b = D_{bo} exp($-Q^*_b/kT$) - коэффициент диффузии по неравновесным границам зерен (D_{bo} = 10^{-2} см²/с).

Во втором случае связь скорости зернограничной деформации с напряжением и размером зерна определяется по формуле:

$$\mathscr{E}_{b}^{(2)} = 10 \left(\frac{\sigma}{G} \left(\frac{\delta D_{b}^{*}}{d^{3}} \right) \left(\frac{G\Omega}{kT} \right)$$
(1.5)

И в первом, и во втором случае коэффициент скоростной чувствительности (m) напряжения $\sigma \sim \mathscr{U}^m$ течения довольно высок: в первом случае он составляет ~0.5, во втором случае m=1. Это существенно отличается от экспериментальных значений m, полученных в ряде экспериментальных работ, посвященных исследованию механических свойств НМК меди (m=0.015). Другое отличие наблюдается в значениях показателя *p*, характеризующего зависимость скорости деформации от размера зерна \mathscr{U}^p . В первом случае он составляет p=2, во втором – p=3, что также заметно отличается от экспериментальных значений, определяемых по данным, приведенным в работах по исследованию деформационного упрочнения НМК материалов.

Таким образом, вопрос об описании зернограничного проскальзывания и оценке его роли в деформации НМК материалов до настоящего времени остается открытым.

Если, тем не менее, предположить, что проскальзывание на границах зерен при комнатных температурах возможно, и его скорость определяется по формулам (1.4) или (1.5), то используя данные Н.И. Носковой нетрудно оценить его скорость для материалов с размером зерна ~0.2 мкм, характерным для материалов, полученных методами РКУП.

Отношение скоростей деформации в материале с размером зерен 50 и 200 нм в соответствии с (1.4) или (1.5) равно $\mathscr{E}_1/\mathscr{E}_2 = (d_2/d_1)^2$ или $\mathscr{E}_1/\mathscr{E}_3 = (d_2/d_1)^3$. Полагая, что при $d_1 = 50$ нм $\mathscr{E}_1 = 10^{-5}$ с⁻¹ получаем $\mathscr{E}_2 = 6.25 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹ и $\mathscr{E}_3 = 1.56 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹.

Сопоставляя рассчитанные значения скоростей деформации $\&_2 \sim 10^{-7}$ с⁻¹ со скоростями деформации при которых проводятся испытания образцов НМК металла при комнатной температуре ($\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$ с⁻¹) можно сделать вывод, что зернограничное проскальзывание не дает существенного вклада в деформацию ИПД-НМК металлов, имеющих размер зерна d~0.2 мкм при комнатной температуре в стандартных условиях испытаний на растяжение.

1.3 Описание и анализ экспериментальных результатов

1.3.1 Подход к определению параметров уравнения Холла-Петча

1.3.1.1 Традиционный подход

Традиционная процедура определения параметров σ_0 и К в уравнении Холла-Петча состоит в построении зависимости $\sigma_{\rm T} - 1/d^{1/2}$, угол наклона которой определяет значение коэффициента К, а пересечение этой линии с осью предела текучести в точке $1/d^{1/2}=0$ дает значение σ_0 . Следует особо подчеркнуть, что при использовании такой процедуры предполагается независимость величин σ_0 и К от размера зерна.

Описанная процедура определения σ_0 и К является обоснованной в случае хорошо отожженных поликристаллов, в которых основной вклад в величину коэффициента зернограничного упрочнения связан с «наличием» границ зерен, которые выступают «кристаллографическими» препятствиями для движения дислокаций.

В НМК металлах ситуация принципиально иная. Здесь величина К, характеризующая сопротивление границ зерен «передаче» пластической деформации из одного зерна в другое, зависит не только от кристаллографии, но и от «состояния» границы, которое в значительное мере определяется плотностью внесенных в границу зерна дефектов. Таким образом, величина коэффициента К оказывается, в том числе, функцией уровня неравновесности границ зерен НМК металла. Изменяя в процессе отжига размер зерна мы изменяем и уровень неравновесности границ зерен и, соответственно, значения К и σ_0 «в каждой точке» зависимости σ_r (d). Вследствие этого применение стандартной процедуры определения К и σ_0 в случае НМК металлов может привести к существенным ошибкам в значениях определяемых параметров.

Следует также обратить внимание на еще одну проблему, возникающую при определении параметров уравнения Холла-Петча в НМК металлах. Как показано в ряде работ, процесс рекристаллизации в НМК металлах носит необычный характер. При отжиге в них наблюдается аномальный рост зерен. Прямым следствием аномального роста зерен является ярко выраженный бимодальный характер зеренной структуры НМК металлов. Стандартная процедура определения среднего размера зерна в таких структурах для расчета параметров соотношения Холла-Петча представляется не корректной и возникает вопрос о правильной интерпретации экспериментальных данных по соотношению Холла-Петча, получаемых на таких структурах.

Вследствие всего вышесказанного для оценки параметров уравнения Холла-Петча в НМК металлах представляется необходимым использование методик, позволяющих определять значения предела текучести (σ_{T}) и предела макроупругости (σ_{0}) в одном опыте. Использование таких методик позволит избежать неоднозначности в определении величины σ_{0} и величины К.

Одной из таких методик является методика релаксационных испытаний, разработанная в НИФТИ ННГУ.

1.3.1.2 Определение параметров соотношения Холла-Петча на основе анализа результатов релаксационных испытаний

а) Техническая реализация методики

В основе методики лежит способ испытаний образцов на сжатие при ступенчатом нагружении с постоянной скоростью деформации, обеспечивающий прецизионное определение предела макроупругости (σ_0) и физического предела текучести (σ_T).

Миниатюрные образцы подвергаются деформации сжатием. Осуществляется ступенчатое увеличение нагрузки с постоянным приращением деформации на каждом шаге нагружения. Разгружения образца после шага нагружения не происходит.

На каждом i-ом шаге деформации фиксируется максимальная величина падения напряжения за заданный интервал времени (время релаксации) – глубина релаксации Δσ_i (см. рисунок 1.1а).

Для определения микропластических и механических свойств металла, строится зависимость относительной глубины релаксации ($\Delta \sigma_i / \sigma_i$)·100% от величины полного приложенного напряжения σ , которая называется кривой релаксации (см. рисунок 1.1б).

б) Определяемые параметры

Предел макроупругости образца (σ_0) – это максимальное напряжение, ограничивающее первую стадию кривой релаксации $\Delta\sigma/\sigma$ (стадия макроупругой деформации – стадия «У» на рисунок 1.1б), т.е. напряжение, при которой стадия макроупругой деформации переходит в стадию микропластической деформации (стадия «М» на рисунке 1.1б).



Рисунок 1.1 Методика релаксационных испытаний: а - зависимость напряжения σ от времени t при релаксационных испытаниях; б - общий вид кривой релаксации Δσ_i/σ_i (σ).

На кривой релаксации – это точка, соответствующая напряжению, при котором начинается резкое увеличение глубины релаксации.

Физический предел текучести образца (σ_{T}) – это напряжение, при котором стадия микропластической деформации переходит в стадию пластической деформации (стадия «П» на рисунке 1.1б).

На кривой релаксации это точка соответствует напряжению, при котором относительная глубина релаксации ($\Delta \sigma_i / \sigma_i$)·100% достигает уровня 100%, а абсолютная глубина релаксации $\Delta \sigma_i$ изменяется мало.

в) Физические основы методики

Как известно, предел макроупругости σ_0 соответствует минимальному напряжению, при котором начинается микропластическая деформация внутри изолированных зерен поликристалла. Для осуществления микропластической деформации необходимо приложить внешнее напряжение σ равное или превосходящее суммарное поле внутренних напряжений, создаваемое внутризеренными препятствиями для движения дислокаций:

$$\sigma \ge \sigma_{\rm o} = \sigma_{\rm nH} + \sigma_{\rm rp} + \sigma_{\rm d} + \sigma_{\rm dy}, \tag{1.6}$$

где σ_{nh} – вклад напряжения трения решетки (напряжение Пайерлса-Набарро), σ_{rp} – напряжение, связанное с растворенными в решетке легирующими элементами («твердорастворное упрочнение»), σ_{d} – напряжение, создаваемое дислокациями («дислокационное упрочнение»), σ_{dy} – вклад, связанный с дисперсными частицами («дисперсное упрочнение»). Оценка указанных величин проводится на основе традиционных и хорошо известных соотношений.

Для осуществления пластической деформации поликристалла необходимо приложить напряжение, обеспечивающее «передачу» элементарного «акта» пластической деформации через границы зерен. Это напряжение называется «физическим пределом текучести» **о**_т. Его величина может быть вычислена по формуле

$$\sigma_{\rm T} = \sigma_0 + \sigma_{\rm F3}, \tag{1.7}$$

где σ_{r_3} – вклад в предел текучести, связанный с границами зерен.

Величина зернограничного упрочнения σ_{r_3} , т.е. вклад в σ_r за счет границ зерен, являющихся барьерами для продвижения дислокаций «из одного зерна в другое», описывается соотношением :

$$\sigma_{\Gamma 3} = K / \sqrt{d} , \qquad (1.8)$$

где К - коэффициент зернограничного упрочнения, d – средний размер зерна.

1.3.2 Механические свойства НМК металлов в состоянии после РКУП

1.3.2.1 Описание экспериментальных результатов

В таблице 1.1 представлены значения предела макроупругости (σ_0) и физического предела текучести для крупнокристаллических (КК) в состоянии поставки и НМК металлов в состоянии после РКУП, а также экспериментально определенные размеры зерен. В столбце 1 представлен тип материала, а в столбце 2 – режимы РКУП, при которых происходило формирование НМК структуры.

Используя приведенные экспериментальные данные из соотношения (1.8) легко вычислить величину коэффициента зернограничного упрочнения К. Значения величины К для крупнокристаллических и НМК металлов представлены в столбце 6 таблицы 1.1.

Сопоставление значений коэффициента К, определенного методом релаксационных испытаний (столбец 6, табл. 1.1) с литературными данными для КК материалов (столбец 7, табл. 1.1) показывает удовлетворительное соответствие. Это свидетельствует об эффективности методики релаксационных испытаний для определения параметров соотношения Холла-Петча.

Сопоставление значений коэффициента зернограничного упрочнения К для крупнокристаллических и НМК металлов показывает, что величина К в обычных металлах оказывается в 1.5÷2.5 раза выше, чем в НМК металлах, что является весьма неожиданным результатом, т.к. традиционно предполагается, что формирование в процессе РКУП неравновесных границ зерен с внесенным дефектами существенно увеличивает «сопротивление» границ зерен пластической деформации и, как следствие, увеличивает вклад границ зерен в общее упрочнение металла.

2.3.2.2 Анализ экспериментальных результатов

Воспользовавшись соотношением (1.3) оценим минимальный размер зерна d_{min}, при котором возможно образование дислокационных скоплений. В таблице 1.2 приведены значения минимальных размеров зерен, при которых дислокационные скопления не образуются. (Оценка проведена для минимального и максимального предела текучести НМК металлов, значения которых представлены в таблице 1.1).

Сопоставляя рассчитанные значения d_{min} (см. таблица 1.2) с данными по размерам зерна в НМК материалах (см. таблица 1.1) можно сделать вывод, что во всех исследуемых случаях^(*) в НМК металлах в состоянии после РКУП образование дислокационных скоплений невозможно. Это означает, что для указанных материалов в состоянии после РКУП использование выражения (1.8) для определения величины коэффициента зернограничного упрочнения не корректно.

Оценим величину предела текучести НМК металла в случае отсутствия скоплений у границ зерен.

Если при деформации у границ зерен не образуются дислокационные скопления, то выражение для напряжения пластического течения будет иметь вид $\sigma^* = \sigma$, где $\sigma = \sigma_i^{(b)} + \sigma_o$. Здесь $\sigma_i^{(b)}$ - напряжение, необходимое для «прохождения» дислокациями границы зерна.

^(*) Исключение составляют только магниевые сплавы. По нашему мнению существенное расхождение теоретических и экспериментальных значений d_{min} для магниевых сплавов связано с тем, что при расчетах d_{min} не учитывался процесс выделения частиц состава Mg-Al и Mg-Zn на границах зерен указанных сплавов. Как известно, этот процесс приводит к существенному повышению предела текучести и, как следствие, снижению величины d_{min} (см. соотношение (2.2.3)).

					1/2			
N	Режим				K, MIIa×M			
Материал	РКУП	S ₀ , MIIa	S_{T} , MIIa	d , мкм	эксперимент	литерат.		
	TATA	27	7 0		(РИ)	данные		
Cu M1	KK	25	50	50	0.18	0.12		
	N=12, 20 °C	120	300	0.25	0.09			
Cu M1¢	KK	30	//0	50	0.28			
1	N=4, 20 °C	70	420	0.30	0.19	0.44		
Ni НП1	KK	25	85	30	0.33	0.41		
	N=12, 20 °C	400	810	0.20	0.18			
Cu-0.3%Cr	КК	10	40	50	0.21			
	N=10, 20 °C	80	300	0.30	0.12			
Cu-0.4%Cr	КК	10	40	50	0.21			
	N=10, 20 °C	80	300	0.30	0.12			
Cu-0 5%Cr	КК	15	45	50	0.21			
	N=10, 20 °C	90	350	0.30	0.14			
	КК	20	65	600	1.10			
Cu-0.6%Cr-	N=4, 20 °C	100	470	0.3	0.20			
0.1%Zr	N=8, 20 °C	120	470	0.3	0.19			
	N=12, 20 °C	100	470	0.3	0.20			
Cu-0.8%Cr-	КК	20	50	600	0.73			
0.05%Zr	N=8, 100 °C	30	380	0.3	0.19			
	литое	5	40	1000	1.10	1.20		
Al-0.22%Sc-	N=8, 100 °C	15	100	1.0÷1.2	0.09			
0.15%Zr	N=8, 160 °C	15	75	1.8	0.08			
	N=8, 200 °C	10	65	2.0	0.08			
Al-1.5%Mg-	литое	10	70	300	1.04			
0.22%Sc-	N=8, 100 °C	110	230	0.3	0.07			
0.15%Zr	N=8, 200 °C	80	140	0.7÷1.0	0.06			
Al-3%Mg-	литой	20	80	50	0.42			
0.22%Sc-	N=8, 100 °C	90	320	0.35	0.14			
0.15%Zr								
Al-4.5%Mg-	литой	25	80	30	0.30			
0.22%Sc-	$N-8.150^{\circ}C$	90	270	0.5	0.13			
0.15%Zr	11-0, 150°C	70	270	0.5	0.15			
	N=6, 200 °C	75	180	1.7	0.14			
MA2-1	N=6, 250 °C	100	125	2.4	0.04			
	КК	20	125	15	0.41			
AZ-91	N=6, 150 °C	55	220	1.3	0.19			
	N=6, 380 °C	55	170	3.4	0.21			
	КК	20	60	20	0.18	0.12		
MA-14	N=6, 200 °C	120	180	~1.0	0.06			
	КК	140	260	14.9	0.46	0.51		
Ti BT1-00	N=6, 400 °C	320	690	>1.0	0.37			

Таблица 1.1 Механические свойства и значения коэффициента зернограничного упрочнения для НМК материалов в состоянии после РКУП.

Материал	σ, МПа		G, MПa	b, м	ν	d _{min} ,	МКМ
	min	max				min	max
Cu	300	470	42100	$0.256 \cdot 10^{-9}$	0.38	0.35	0.56
Ni	810		78900	0.249.10-9	0.28	0.43	
Al	65	320	26500	0.286.10-9	0.31	0.41	2.02
Mg	125	220	16600	0.321.10-9	0.38	0.37	0.66
Ti	690		43600	$0.295 \cdot 10^{-9}$	0.33	0.3	31

Таблица 1.2 Значения минимальных размеров зерен, при которых не образуются дислокационные скопления в НМК металлах (n≥2).

Обычно предполагается, что $\sigma_i^{(b)}$ зависит только от типа материала ($\sigma_i^{(b)} = \sigma_o^{gb}$).В этом случае выражение для предела текучести (при отсутствии скоплений) можно представить в виде

$$\sigma_{\rm T} = \sigma_{\rm o} + \sigma_{\rm o}^{\rm gb} \,, \tag{1.9}$$

Как показано в рамках теории неравновесных границ зерен, в НМК материалах важную роль играют напряжения σ_i^{gb} (ρ_b , w_t), связанные с распределенными в границах дефектами. Эти дефекты - дислокации ориентационного несоответствия (ДОН), характеризуемые плотностью ρ_b , и продукты их делокализации – скользящие компоненты делокализованных дислокаций, характеризуемые плотностью вектора Бюргерса w_t . При наличии таких дефектов в границах зерен величина $\sigma_i^{(b)}$ (ρ_b , w_t) может быть представлена в виде суммы двух слагаемых: обычного (близкодействующего) напряжения σ_o^{gb} и дальнодействующего напряжения σ_i^{gb} (ρ_b , w_t), связанного с распределенными в границе дефектами:

$$\sigma_i^{(b)} = \sigma_o^{gb} + \sigma_i^{gb}(\rho_b, W_t)$$
(1.10)

Величина $\sigma_i^{gb}(\rho_b, w_t)$ в первом приближении может быть представлена в виде:

$$\sigma_{i}^{gb} = \alpha_{1}G\Delta b\rho_{b} + \alpha_{2}Gw_{t}$$
(1.11)

где α_1 и α_2 – константы (~0.5), Δb - вектор Бюргерса ДОН.

Подставляя (1.11) в (1.10), а затем в соотношение (1.9) получим выражение для предела текучести НМК металлов при отсутствии скоплений у границ зерен:

$$\sigma_{\rm T} = \sigma_{\rm c} + \sigma_{\rm o}^{\rm gb} + \alpha_{\rm I} G \Delta b \rho_{\rm b} + \alpha_{\rm 2} G w_{\rm t}$$
(1.12)

Из полученных выражений следует, что величина предела текучести σ_{T} и параметры уравнения $\sigma_{T}(d)$ могут зависеть от плотности распределенных на границах зерен дефектов. Плотность распределенных в границах дефектов, в свою очередь, зависит от скорости и температуры деформации, а также времени и температуры последеформационного отжига. Описывая особенности поведения указанных дефектов на границах зерен во время и после РКУП-деформации, можно понять особенности поведения предела текучести в этих материалах. Проанализируем наиболее очевидные следствия вытекающие из такого рассмотрения.

Предположим, что в состоянии после деформации в границах зерен накоплена избыточная плотность дефектов ρ_b и w_t, соответствующая стационарным значениям ρ_b^{st} и w_tst, соответственно. Предположим также, что температура, при которой выдерживается металл после деформации, невелика и за время выдержки существенных изменений в плотности ρ_b^{st} и w_tst внесенных в границы дефектов не произошло.

Оценим значения ρ_b^{st} и w_t^{st} . Кинетика накопления дефектов в границе зерна при деформации может быть описана уравнениями:

$$\mathbf{\beta}_{b}\Delta b = \xi_{1}\mathbf{\delta}_{v} - \Delta b\rho_{b}/t_{1}, \qquad t_{1}^{-1} = (\rho_{b}\Delta b)^{3}(\delta D_{b}^{*}/b^{3}A_{1})(G\Omega/kT)$$
(1.13)

$$\mathbf{W}_{t} = \xi_{2} \mathbf{W}_{t} - \mathbf{W}_{t} / t_{2}, \quad t_{2}^{-1} = C_{1} \mathbf{W}_{t} (\delta D_{b}^{*} / d^{2} b) (G\Omega / kT)$$
(1.14)

где t₁ и t₂ – характерные времена диффузионного «ухода» соответствующих дефектов из границ зерен, $\mathbf{\mathscr{G}}_{v}$ - скорость внутризеренной деформации, D_{b}^{*} - коэффициент диффузии по неравновесным границам зерен, A₁, C₁, ξ – константы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

В приближении малой плотности распределенных в границе дефектов стационарные значения ρ_b^{st} и w_t^{st} , определяются выражениями:

$$\rho_b^{\text{st}} \Delta b = \left(\phi_1 \mathscr{U}_{\text{b}} / D_b^* \right)^{1/4} \tag{1.15}$$

$$w_{t}^{st} = (\phi_{2}d^{2} \mathscr{B}_{v} / D_{b}^{*})^{1/2}$$
(1.16)

где, $\varphi_1 = \xi_1(b^3A_1/\delta)(kT/G\Omega)$, $\varphi_2 = (\xi_2/C_1)(kT/G\Omega)(b/\delta)$ - численные коэффициенты.

Подставляя (1.15) и (1.16) в уравнение (1.12) получим выражения для предела текучести НМК металла при отсутствии дислокационных скоплений:

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{r}}^{(1)} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{o}}^{(1)} + \mathbf{K}_{\mathrm{l}}\mathbf{d}$$
(1.17)

где $\sigma_{o}^{(1)}$ и К₁, очевидно, вычисляются по формулам:

$$\boldsymbol{\sigma}_{o}^{(1)} = \boldsymbol{\sigma}_{o} + \boldsymbol{\sigma}_{o}^{gb} + \boldsymbol{\alpha}_{1} \mathbf{G} (\boldsymbol{\varphi}_{1} \boldsymbol{\vartheta}_{V}^{*} / \mathbf{D}_{b}^{*})^{1/4}, \qquad (1.18)$$

$$K_{1} = \alpha_{2} G(\phi_{2} \mathscr{E}_{v} / D_{b}^{*})^{1/2}$$
(1.19)

Сравним зависимости $\sigma_{T}(d)$ в НМК металлах с аналогичной зависимостью для крупнокристаллических материалов. Схематически соответствующие зависимости представлены на рисунке 1.2.

Как видно из рисунка 1.2, в области малых размеров зерна, когда в НМК металле не образуются дислокационные скопления у границ зерен, при построении зависимости «предел текучести – размер зерна» в координатах « $\sigma_{\rm T}$ – d^{-1/2}» будет наблюдаться зависимость, имеющая название «обратный Холл-Петч». Как видно из полученного уравнения (1.17), в отсутствие дислокационных скоплений имеет место линейная зависимость предела текучести от размера зерна, причем коэффициент зернограничного упрочнения (угол наклона зависимости $\sigma_{\rm T}$ (d)) оказывается зависящим от температуры и скорости предварительной деформации.



Рисунок 1.2 Качественный вид зависимости «предел текучести – размер зерна d^{-1/2}» для НМК металлов в случае отсутствия скоплений у границ зерен.

Сопоставим выражение (1.17) для предела текучести в НМК металлах (случай отсутствия скоплений) с экспериментальными данными по $\sigma_{\rm T}$, представленными в таблице 1.1. (Для простоты расчетов положим, что кристаллографический вклад $\sigma_{\rm o}^{\rm gb}$ много меньше вклада $\sigma_{\rm i}^{\rm gb}$, связанного с распределенными на границах зерен дефектами).

В таблице 1.3 представлены результаты численных оценок величин σ_0 и σ_T для НМК металлов и сплавов в состоянии после РКУП. Как видно из представленных результатов при указанных в таблице 1.3 значениях параметров наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических значений предела текучести и предела макроупругости.

	Эксперимент			Расчет									
	d,	S ₀ ,	S _т ,	G,	G, b, s	S ₀ ^{KK} ,	& c ⁻¹	dD _{bo} ,	о /I-T	Dbr _b st	w _t st	S ₀ ,	S _т ,
Металл	МКМ	МПа	МПа	МПа	НМ	МПа	α,τ	m ² /c	$Q_{\rm b}/KT_{\rm m}$	(x ₁ =10 ⁻⁴)	$(x_1=10^{-2})$	МПа	МПа
Cu M1	0.25	120 ^{±15}	300 ^{±20}	42100	0.256	25	7.8·10 ⁻³	5.0·10 ⁻¹⁵	5.2	6.60·10 ⁻³	$2.9 \cdot 10^{-3}$	164	224
Ni НП-1	0.20	400 ^{±30}	810 ^{±40}	78900	0.249	25	7.8·10 ⁻³	3.5·10 ⁻¹⁵	4.4	1.12.10-2	6.8·10 ⁻³	468	738
Ti BT1-00	>1.0	320 ^{±25}	690 ^{±30}	43600	0.295	140	7.8·10 ⁻³	3.6·10 ⁻¹⁶	3.3	7.99·10 ⁻³	$1.5 \cdot 10^{-2}$	314	632
М д (сплав АZ-91)	1.30	55 ^{±10}	220 ^{±15}	16600	0.321	20	7.8·10 ⁻³	5.0·10 ⁻¹²	10.0	8.45·10 ⁻³	1.6.10 ⁻²	90	226
Al (Al-1.5% Mg- 0.22% Sc-0.15% Zr)	0.30	110 ^{±15}	230 ^{±20}	26500	0.286	20	7.8.10-3	5.0.10 ⁻¹⁴	8.5	8.54·10 ⁻³	5.2.10-3	133	202

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗВРАТА И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НМК МЕТАЛЛОВ

2.1 Описание экспериментальных результатов

Влияние отжига на механические свойства НМК металлов и, в частности, на величину коэффициента зернограничного упрочнения К проиллюстрируем на примере НМК титана ВТ1-00, структура которого сформирована методом РКУП.

В таблице 2.1 представлены данные по влиянию температуры 1-часового изотермического отжига на механические свойства (σ_0 , σ_T) и средний размер зерна НМК титана ВТ1-00, а на рисунке 2.1а представлены зависимости предела макроупругости, предела текучести и размера зерна от температуры отжига. Анализ представленных результатов показывает, что температура начала рекристаллизации (температура начала интенсивного роста зерен) для НМК титана составляет 550 °С.

Как видно из представленных результатов, зависимость предела макроупругости от температуры отжига НМК титана имеет двухстадийный характер, не аналогичный характеру зависимости предела текучести от температуры отжига.

На первой стадии отжига (T₁ \leq 500 °C) наблюдается незначительное увеличение σ_0 от 320 МПа до 360 МПа ($\Delta\sigma_0 = +40$ МПа). При этом следует отметить, что на зависимости σ_T (T) наблюдается уменьшение величины предела текучести от 690 МПа до 495 МПа ($\Delta\sigma_T$ = -195 МПа). Исследование структуры показывает, что в НМК титане после 1-часового отжига при температуре 500 °C наблюдается увеличение размера зерна до 1.3 мкм.

На второй стадии отжига, при увеличении температуры отжига от 500 °C до 700 °C, наблюдается уменьшение величины предела макроупругости от 360 МПа до 140 МПа ($\Delta \sigma_0$ = - 120 МПа) и предела текучести от 495 МПа до 260 МПа ($\Delta \sigma_T$ = - 235 МПа), соответственно. Исследования структуры показывают, что в указанном интервале температур наблюдается увеличение размера зерна от 1.3 мкм до 14.9 мкм.

Воспользовавшись стандартной процедурой, определим параметры соотношения Холла-Петча. На зависимости $\sigma_{\rm T}$ -1/d^{1/2} (см. рисунок 2.1а) отчетливо прослеживаются две стадии – первая стадия - с большим значением K₁ ~ 1.59 МПа·м^{1/2} (соответствующая малым размерам зерен (менее 1.3 мкм)) и вторая стадия - с малым значением K₂ ~ 0.26 МПа·м^{1/2} (соответствующая большим размерам зерен). Среднее значение K, определенное без учета двухстадийности составляет ~0.53 МПа·м^{1/2}.

Заметим, что для первой стадии кривой $\sigma_{\rm r}(d^{-1/2})$ величина $\sigma_{\rm o}$ оказывается отрицательной величиной (-896 МПа), что противоречит физической интерпретации данной величины (см. выше). Величина $\sigma_{\rm o}$ для второй стадии составляет 195 МПа. Величина $\sigma_{\rm o}$, определенная без учета двухстадийности, составляет ~74 МПа.



Рисунок 2.1: (а) - Зависимость механических свойств и размера зерна НМК титана технической чистоты ВТ1-00 от температуры отжига; (б) - зависимость предела предела текучести (σ_r) от размера зерна (d) в координатах σ_r(d^{-1/2}).

Таблица 2.1 Значения предела макроупругости и предела текучести НМК титана ВТ1-00, определенные из результатов релаксационных испытаний.

Материал	Режим отжига	σ _o , MΠa	σ _т , МПа	d, мкм	К ^{нмк} , МПа∙м ^{1/2}
	НМК	320	690	>1 мкм	≥0.37
	500 °С, 1 ч	360	495	1.3	0.15
Ti BT1-00	550 °С, 1 ч	260	360	2.2	0.15
	600 °С, 1 ч	200	355	3.6	0.29
	650 °С, 1 ч	155	300	5.15	0.33
	700 °С, 1 ч	140	260	14.9	0.46
Среднее		239			0.29

Определим теперь величины К и σ_0 в НМК титане используя данные релаксационных испытаний (см. табл. 2.1). В таблице представлены также значения коэффициента

зернограничного упрочнения, вычисленные по формуле $K = (\sigma_r - \sigma_o) \cdot d^{1/2}$. Сравнение значений K, определенных стандартным методом и значений параметра K, оцененных из анализа результатов релаксационных испытаний, позволяет отметить ряд особенностей.

Во-первых, результаты расчета величины К из данных релаксационных испытаний дают существенно меньшие значения (<К_{ри}>~0.29 МПа·м^{1/2}), чем значения коэффициента зернограничного упрочнения, определенные стандартным методом (~0.53 МПа·м^{1/2})

Во-вторых, средняя величина σ_0 , определенная из релаксационных испытаний (239 МПа), заметно больше величины σ_0 , определенной из «стандартной» процедуры анализа зависимости σ_{τ} -1/d^{1/2}.

В-третьих, как видно из приведенных в таблице 2.1 данных, величина предела макроупругости σ_0 не остается постоянной в процессе отжига НМК титана, как это предполагается при стандартной процедуре определения параметров уравнения Холла-Петча, и немонотонно изменяется с увеличением температуры отжига. Это, в частности, означает, что в данном случае стандартная процедура определения параметров уравнения Холла-Петча не является корректной.

Следует также отметить, что зависимость величины σ_0 от температуры отжига не коррелирует с зависимостью σ_T от температуры отжига: в интервале температур отжига до 550 °C наблюдается эффект аномального упрочнения, при котором на зависимости $\sigma_0(T_{\text{отж}})$ наблюдается упрочнение, а на зависимости $\sigma_T(T_{\text{отж}})$ - разупрочнение. Кроме того, при увеличении температуры отжига свыше 550 °C масштаб изменения величины предела макроупругости $\Delta \sigma_0$ оказывается существенно меньше масштаба изменения величины $\Delta \sigma_T$ в процессе отжига.

Подчеркнем, что подобный эффект отсутствия корреляции в поведении зависимостей предела макроупругости и предела текучести от температуры отжига наблюдается для весьма широкого круга НМК металлов. В качестве примера на рисунке 3.2 представлены зависимости σ_0 и σ_T от температуры отжига НМК меди и никеля технической чистоты, наглядно иллюстрирующие отсутствие связи между σ_0 и σ_T , а также наличие эффекта аномального упрочения в этих материалах в предрекристаллизационном интервале температур отжига (см. п.2.3).



Рисунок 2.2 Эффект аномального упрочнения в НМК меди и никеле, структура которых сформирована методами РКУП. Зависимости предела макроупругости (а, б) и предела текучести (в, г) от температуры (а, в) и времени (б, г) отжига.

Величина коэффициента зернограничного упрочнения К также не является константой материала. Зависимость коэффициента зернограничного упрочнения НМК титана от температуры отжига имеет двухстадийный характер. На первой стадии отжига (при увеличении температуры до T~550 °C) наблюдается уменьшение величины К от 0.37 МПа·м^{1/2} до 0.15 МПа·м^{1/2}. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 700 °C величина К увеличивается до 0.46 МПа·м^{1/2}.

Качественный вид зависимости $\sigma_{\rm T} - 1/d^{1/2}$, построенный на основе анализа результатов релаксационных испытаний, представлен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 Качественный вид зависимостей предела текучести от размера зерна в координатах «σ_r-d^{-1/2}» для НМК Ті, структура которого сформирована методом РКУП.

Чтобы разобраться в кажущемся «противоречии» между двумя процедурами определения параметров соотношения Холла-Петча, рассмотрим более подробно условия, при которых возможно применение «стандартной» процедуры, заключающейся в анализе зависимости σ_{r} -1/d^{1/2}.

Как следует из соотношения Холла-Петча функцией $f(1/d^{1/2})$, в общем случае, является величина $\Delta \sigma_{r_3} = \sigma_r - \sigma_o$, представляющая собой вклад границ зерен в прочность поликристалла. Вследствие этого, в общем случае необходимо анализировать не зависимость $\sigma_r - 1/d^{1/2}$, а зависимость ($\sigma_r - \sigma_o$)- $1/d^{1/2}$. Отсюда следует, что параметры уравнения Холла-Петча, определяемые по зависимости $\sigma_r - 1/d^{1/2}$ будут верными только в том случае, когда величина σ_o много меньше величины σ_r и изменением величины σ_o в процессе отжига можно пренебречь. Кроме того, необходимо чтобы величина К также оставалась постоянной в процессе отжига. Эти условия, очевидно, выполняются в хорошо отожженных крупнокристаллических поликристаллах.

В случае НМК металлов указанные условиях не выполняются (см. таблицу 2.1): величина σ_0 дает весьма существенный (до 50%) вклад в величину σ_T и в процессе отжига величины σ_0 и σ_T изменяются немонотонно и некоррелированно.

Учтя все выше сказанное, определим величину К из экспериментальной зависимости $(\sigma_{r}-\sigma_{o})-1/d^{1/2}$. В этом случае средняя величина К для НМК титана технической чистоты составит 0.27 МПа·м^{1/2}, что хорошо совпадает с величиной коэффициента зернограничного упрочнения К, определяемого методом релаксационных испытаний (0.29 МПа·м^{1/2}).

2.2 Анализ экспериментальных результатов

Анализ экспериментальных данных (см. таблицу 2.1) показывает, что величина коэффициента зернограничного упрочнения в некотором интервале температур (для титана – при температурах выше 600 °C) увеличивается, т.е. при некоторых условиях отжига <u>сопротивление границ зерен</u> деформации <u>увеличивается</u>. Этот эффект является неожиданным, поскольку обычно предполагается, что при нагреве, вследствие развития процессов возврата, приводящих к уменьшению плотности дефектов, сопротивление границ зерен пластической деформации должно уменьшаться.

Объяснению этого эффекта будет посвящен следующий параграф настоящей работы.

2.3 Влияние миграции границ зерен на механические свойства. Эффект аномального упрочнения при отжиге нано- и микрокристаллических металлов

2.3.1 Описание экспериментальных результатов

В ряде наших работ был подробно исследован эффект аномального упрочнения, наблюдаемого при отжиге НМК металлов, полученных по технологии многоциклового РКУП. Эффект заключается в повышении механических характеристик НМК металлов (предела макроупругости на 50÷300%, предела текучести – на 10÷50%) при отжигах вблизи температур, близких к температуре начала рекристаллизации.

Обобщая результаты экспериментальных исследований можно сформулировать основные особенности эффекта аномального упрочнения:

а. При изотермической выдержке металлов при температурах ~0.3T_m после некоторого времени наблюдается плавное повышение предела текучести и предела макроупругости (в НМК меди М1, например, на 100 МПа), которое при дальнейшей выдержке сменяется разупрочнением.

б. Характерный масштаб упрочнения и его продолжительность зависят от температуры испытаний; причем чем выше температуре, тем меньше указанные величины;

в. Длительная выдержка НМК металла при комнатной температуре приводит к исчезновению эффекта.

г. Структурные исследования показывают, что температурно-временной интервал проявления эффекта соответствует интервалу начала рекристаллизации в НМК металлах.

2.3.2 Модель зернограничного упрочнения в НМК материалах

По нашему мнению наблюдаемый эффект можно объяснить на основе развитых нами ранее представлений о процессах, развивающихся на неравновесных границах зерен (ГЗ) при их взаимодействии с решеточными дислокациями. В рамках этих представлений причиной упрочнения является процесс возникновения полей внутренних напряжений, создаваемых дефектами - дислокациями ориентационного несоответствия (ДОН) и продуктами их делокализации, накапливающихся на мигрирующих границах зерен НМК металлов.

Оценка из (1.3) размера зерна при котором в НМК титане отсутствуют дислокационные скопления у границ зерен дает значение d_{min}=0.31 мкм (см. таблицу 1.2). В исследуемом материале минимальный размер зерна составляет 1.3 мкм. Таким образом можно сделать вывод, что в данном случае возможно образование дислокационных скоплений у неравновесных границ зерен НМК металла.

Как известно, для обеспечения внутризеренной деформации в металлах необходимо выполнение силовых условий скольжения дислокаций. В случае, когда у границ зерен возникают скопления, это условие может быть представлено в виде $\sigma^* = n(\sigma - \sigma_i^{(b)})$, где n – число дислокаций в скоплении, σ - поле внешних напряжений, σ^* - напряжение срабатывания источника Франка – Рида (может быть оценено по (1.2)). Выражая n через длину скопления $L_{\perp}=d/2$ получим выражение для напряжения течения в виде

$$\frac{\sigma^2}{G} \frac{(d/b)}{8\pi(1-\nu)} - \sigma \frac{\sigma_i^{(b)}}{G} \frac{(d/b)}{8\pi(1-\nu)} = \sigma^*$$
(2.1)

Решая это квадратное уравнение относительно σ, получим:

$$\sigma = \frac{\sigma_i^{(b)}}{2} + \sqrt{\left[\frac{\sigma_i^{(b)}}{2}\right]^2} + 4\pi(1-\nu)G\sigma^*\left(\frac{b}{d}\right)$$
(2.2)

Таким образом, в случае скоплений дислокаций, выражение для величины предела текучести НМК металла может быть представлено в виде:

$$\sigma_{T} = \sigma_{o} + \frac{\sigma_{i}^{(b)}}{2} + \sqrt{\left[\frac{\sigma_{i}^{(b)}}{2}\right]^{2} + 4\pi(1-\nu)G\sigma^{*}\left(\frac{b}{d}\right)}$$
(2.3)

«Введение» величины σ₀ (предела макроупругости поликристалла) в выражение (2.2) вызвано необходимостью учета влияния полей внутренних напряжений от распределенных внутри зерна дефектов – решеточных дислокаций, атомов примесей, частиц второй фазы и т.д..

Из полученных выражений следует, что как и в случае отсутствия скоплений параметры уравнения Холла-Петча зависят от плотности распределенных на границах зерен дефектов, которые, в свою очередь, зависят от скорости и температуры деформации, а также времени и температуры отжига.

Проанализируем уравнение (2.3) в двух предельных случаях – в случае отсутствия (малости) дальнодействующих полей напряжений от границ зерен ($\sigma_i^{(b)} << \sigma^*$) и в случае доминирования полей напряжений от распределенных в границах дефектов ($\sigma_i^{(b)} >> \sigma^*$). Первый случай, по-видимому, является характерным для хорошо отожженных крупнокристаллических металлов, второй – для НМК металлов с неравновесными границами зерен.

В приближении $\sigma_i^{(b)} \ll \sigma^*$ ($\sigma_i \sim 0$) выражение для предела текучести может быть представлено в виде соотношения Холла-Петча:

$$\sigma_{T}^{KK} = \sigma_{O}^{KK} + 4\pi G(1-\nu) \sqrt{\frac{\sigma^{*}}{G} \frac{b}{2\pi d(1-\nu)}} = \sigma_{O}^{KK} + \frac{K^{KK}}{\sqrt{d}}$$
(2.4)

где $\sigma_{T}^{\kappa\kappa}$ и $\sigma_{o}^{\kappa\kappa}$ - предел текучести и предел макроупругости крупнокристаллического металла. Оценка величины $\sigma_{o}^{\kappa\kappa}$ может быть проведена с помощью соотношения (1.6).

Величина коэффициента зернограничного упрочнения в этом случае может быть представлена в виде (см. (2.4)):

$$K^{\kappa\kappa} = \sqrt{8\pi G \sigma^* (1-\nu)b} . \qquad (2.5)$$

Это выражение для коэффициента зернограничного упрочнения с точностью до коэффициента совпадает с выражением, получаемым в рамках традиционного рассмотрения.

В приближении σ^(b)_i>>σ^{*} выражение для предела текучести может быть представлено в виде:

$$\sigma_{T}^{(HMK)} = \sigma_{o} + \sigma_{i}^{(b)}, \qquad (2.6)$$

Выражение (2.6) для предела текучести НМК металла в случае наличия скоплений у неравновесных границ зерен в указанном приближении $\sigma_i^{(b)} >> \sigma^*$ с точностью до

коэффициента совпадает с выражением (1.12) для предела текучести в случае отсутствия скоплений.

Вклад $\sigma_i^{(b)}$ дальнодействующих полей напряжений от дефектов, распределенных на границах зерен НМК металлов, может быть представлен в виде (1.11). Кинетика изменения плотности дефектов на границах зерен в процессе деформации и отжига НМК металла описывается соотношениями (1.13) – (1.16).

Таким образом, при наличии дислокационных скоплений у границ зерен выражения (1.15) и (1.16) следует подставить в уравнение (3.3):

$$\sigma_{T}^{(HMK)} = \sigma_{o} + \alpha_{1} G (\Delta b \rho_{b})^{st} + \alpha_{2} G w_{t}^{st}$$
(2.7)

Проанализируем выражение (2.7) в двух предельных случаях – ($\rho_b \Delta b$)>>w_t и ($\rho_b \Delta b$)<<w_t.

В первом случае $\rho_b \Delta b >> w_t$ второе слагаемое мало и выражение (2.7) можно представить в виде:

$$\sigma_{\rm T}^{(2)} = \sigma_{\rm o}^{(2)} + K_2 \tag{2.8}$$

где величины $\sigma_{0}^{(2)}$ и K₂ определяются выражениями

$$\boldsymbol{\sigma}_{o}^{(2)} = \boldsymbol{\sigma}_{o}, \quad \mathbf{K}_{2} = \boldsymbol{\alpha}_{1} \mathbf{G} (\boldsymbol{\varphi}_{1} \boldsymbol{\vartheta}_{v} / \mathbf{D}_{b}^{*})^{1/4}$$
(2.9)

Из выражения (2.9) видно, что при указанных допущениях величина предела текучести НМК металла в явном виде не зависит от размера зерна.

Во втором случае ($\rho_b \Delta b \ll w_t$) выражение (2.3.7) можно представить в виде:

$$\sigma_{\rm T}^{(3)} = \sigma_{\rm o} + K_3 d \tag{2.10}$$

где

$$\mathbf{K}_{3} = \boldsymbol{\alpha}_{2} \mathbf{G} \sqrt{\boldsymbol{\varphi}_{2} \boldsymbol{\mathscr{E}}_{v} / \mathbf{D}_{b}^{*}} \,. \tag{2.11}$$

Сравним параметры уравнения $\sigma_{T}(d)$ в НМК металлах с параметрами уравнения $\sigma_{T}(d)$ в крупнокристаллических материалах. Схематически зависимости предела текучести от размера зерна представлены на рисунке 2.1.

Если плотность ДОН в границе зерна много меньше плотности скользящих компонент делокализованных дислокаций ($w_t >> \rho_b \Delta b$), на зависимости «предел текучести – размер зерна» в координатах « $\sigma_r - d^{-1/2}$ » в области малых размеров зерна будет наблюдаться зависимость, получившая название «обратного Холла-Петча».

При выполнении условия $\rho_b \Delta b >> w_t$ (см. выражение (2.8)) величина предела текучести НМК металла не будет зависеть от размера зерна ($K_2 = 0$).

Для того, чтобы проанализировать влияние дефектов, внесенных в границы зерен при РКУП, оценим величину σ^* , определяющую величину коэффициента зернограничного упрочнения в обычных крупнокристаллических металлах, и значения $\sigma_i^{(b)}$, роль которых велика в случае НМК металлов.

Определим величину вклада σ^* в сопротивление пластической деформации. Из соотношения (3.5) следует, что величина σ^* может быть представлена в виде:



$$\sigma^* = \frac{\left(\mathbf{K}^{\kappa\kappa}\right)^2}{8\pi \mathbf{b}\mathbf{G}(1-\mathbf{v})}.$$
(3.12)

Рисунок 2.1 Зависимости «предел текучести – размер зерна d^{-1/2}» для НМК металлов (случай образования скоплений): a – случай ρ_bΔb>>w_t; б – в приближении ρ_bΔb<<w_t.

Используя экспериментальные значения представленные в таблице 1.1, получим значения σ^* , приведенные в таблице 3.2.

Отметим, что большинство значений параметров σ_0 и σ_{T} , приведенных в таблице 1.1, относится к деформированным (как правило на 0.1÷0.5%) металлам, вследствие чего значения σ^* , приведенные в таблице 2.2, могут быть несколько завышенными.

Оценим теперь максимальный вклад ($\sigma_i^{(b)}$) в «прочность» границ зерен создаваемый дефектами, внесенными в границы при предварительной деформации. Для оценки этой величины используем соотношение (2.11). В таблице 3.3 представлены результаты численных расчетов величины $\sigma_i^{gb}(\rho_b, w_t)$ для ряда металлов при характерных значениях плотности дефектов $\rho_b \Delta b = 10^{-2}$ ($w_t = 10^{-3}$, $w_t << \rho_b \Delta b$).

Из таблицы 2.3 видно, что вклад в сопротивление границ зерен, связанный с распределенными на границах дефектами $\sigma_i^{(b)}$, может быть сопоставим с вкладом σ^* .

Таким образом, в большинстве случае при рассмотрении НМК металлов в уравнении (3.3) следует одновременно учитывать как вклад связанный с кристаллографией границы (σ^*), так и вклад, связанный с дефектами, распределенными на неравновесных границах зерен НМК металлов ($\sigma_i^{(b)}$).

Металл	σ_{o}^{KK} ,	σ_{T}^{KK} ,	d,	К ^{кк} ,	G,	b,	ν	σ*,
	МΠа	МПа	МКМ	МПа·м $^{1/2}$	МПа	НМ		МПа
Cu M1	25	50	50	0.18	42100	0.256	0.38	193
Ni НП-1	25	85	30	0.33	78900	0.249	0.28	306
Mg (MA14)	20	60	20	0.18	16600	0.321	0.33	393

Таблица 2.2 Оценка величины σ^{*} для крупнокристаллических металлов

Таблица 2.3 Оценка сопротивления $\sigma_{i}^{(b)}$ пластической деформации со стороны границ зерен,

Металл	G, MПа	b, м	$\rho_b \Delta b$	Wt	σ _i ^(b) , ΜΠα
Ti BT1-00	43600	0.295	10 ⁻²	10 ⁻²	436
Cu M1	42100	0.256	10-2	10 ⁻²	421
Ni НП-1	78900	0.249	10-2	10-2	789
Mg (AZ-91)	16600	0.321	10-2	10-2	166
Al (Al-4.5%Mg- 0.22%Sc-0.15%Zr	26500	0.286	10 ⁻²	10 ⁻²	265

содержащих распределенные в них дефекты.



Рисунок 2.2 Зависимость предела текучести от размера зерна в НМК материалах (случай образования скопления, приближение Δbρ_b~w_t).

На рисунке 2.2 представлен качественный вид зависимости предела текучести от размера зерна для НМК металлов. Как видно из рисунка и соотношения (3.3) в НМК металлах, в общем случае, будут наблюдаться повышенные значения предела макропругости, отличающиеся от предела макроупругости крупнокристаллического металла на величину $\sigma_i^{(b)}$ (см. (2.3)), а также повышенные значения коэффициента зернограничного упрочнения К^{нмк}, также отличающиеся от величины К^{кк} на величину, пропорциональную величине $\sigma_i^{(b)}$.

2.3.3 Модель аномального упрочнения при отжиге НМК металлов

Проанализируем теперь влияние миграции границ зерен на механические свойства НМК металлов и на основании полученных результатов объясним эффект аномального упрочнения при отжиге НМК металлов.

Предположим, что предел текучести НМК металла может быть представлен в виде:

$$\sigma_{\mathrm{T}}^{\mathrm{HMK}} = \sigma_{\mathrm{o}}^{\mathrm{HMK}} + \sqrt{\left[\frac{\sigma_{\mathrm{i}}^{(\mathrm{b})}}{2}\right]^{2}} + 4\pi G \sigma^{*} (1-\nu) \left(\frac{\mathrm{b}}{\mathrm{d}}\right), \qquad (2.12)$$
$$\sigma_{\mathrm{o}}^{\mathrm{HMK}} = \sigma_{\mathrm{o}}^{\mathrm{KK}} + \frac{\sigma_{\mathrm{i}}^{(\mathrm{b})}}{2} = \sigma_{\mathrm{fH}} + \sigma_{\mathrm{Tp}}(\mathrm{C}) + \sigma_{\mathrm{g}}(\rho_{\mathrm{v}}) + \frac{\sigma_{\mathrm{i}}^{(\mathrm{b})}}{2}.$$

где $\sigma_0^{\kappa\kappa}$ – предел макроупругости крупнокристаллического материала, величина которого может быть оценена с помощью соотношения (2.6). Слагаемое σ_d в (2.6) связано с полями внутренних напряжений, создаваемых распределенными в решетке дислокациями. Величина $\sigma_d(\rho_v)$ в случае равномерного распределения дислокаций может быть представлена в виде:

$$\sigma_{_{\mathcal{I}}}(\rho_{_{\mathcal{V}}}) = \alpha_{_{O}}Gb_{\sqrt{\rho_{_{\mathcal{V}}}}}, \qquad (2.13)$$

где ρ_v – плотность решеточных дислокаций, $\alpha_o = 0.33 \div 1$. Как известно, величина ρ_v при отжиге снижается вследствие развития процессов возврата. Для приближенного описания изменений $\rho_v(t,T)$ при отжиге можно использовать простейшее кинетическое уравнение:

$$\boldsymbol{\beta}_{v} = -\boldsymbol{\rho}_{v}/t_{3}, \qquad (2.14)$$

где t₃ – характерное время «устранения» решеточных дислокаций вследствие развития различных аккомодационных процессов. В НМК металле может работать несколько механизмов «ухода» решеточных дислокаций.

Во-первых, возможно обычное встречное переползание противоположно заряженных дислокаций, контролируемое объемной самодиффузией. Характерное время снижения плотности дислокаций, в этом случае, может быть вычислено по формуле $t_3 = x_1/V_c$, где x_1 и V_c – характерный путь и скорость переползания дислокаций. Путь переползания x_1 может быть принят равным, например, характерному расстоянию между дислокациями

$$\mathbf{x}_1 \sim 1 / \sqrt{\mathbf{\rho}_{\mathbf{v}}} \,. \tag{2.15}$$

Скорость переползания определяется обычным выражением:

$$V_{c} = A_{c} \left(\frac{\sigma_{int} \Omega}{kT} \right) \left(\frac{D_{v}}{b} \right).$$
 (2.16)

Предположим, что величина внутренних напряжений σ_{int} определяется взаимодействием дислокаций одного знака: $\sigma_{int}=Gb/x_1 \sim \alpha_0 Gb \sqrt{\rho_v}$. Из (2.14)-(2.16), получим:

$$t_{3(1)}^{-1} = \left(\frac{G\Omega}{kT}\right) \frac{D_{v}}{b^{2}} (\rho_{v}b^{2}).$$
 (2.17)

Заметим, что при малых размерах зерен ($d < 1/\sqrt{\rho_v}$) время, которое необходимо дислокации для того, чтобы «встретить» дислокацию противоположного знака может оказаться меньше, чем t₃. Это связано с тем, что выйдя на границу зерна, дислокация проходит оставшуюся часть пути двигаясь в границе, где скорость ее движения контролируется зернограничной самодиффузией и оказывается гораздо выше.

В этом случае x₁~d и выражение для характерного времени t₃₍₂₎ может быть представлено в виде:

$$\mathbf{t}_{3(2)}^{-1} = \left(\frac{\mathbf{G}\Omega}{\mathbf{k}T}\right) \frac{\mathbf{D}_{\mathbf{v}}}{\mathbf{b}^2} \sqrt{\mathbf{\rho}_{\mathbf{v}} \mathbf{b}^2} \left(\frac{\mathbf{d}}{\mathbf{b}}\right), \qquad (\mathbf{d} < 1/\sqrt{\mathbf{\rho}_{\mathbf{v}}}).$$
(2.18)

Во-вторых, при «включении» миграции появляется весьма эффективный механизм устранения решеточных дислокаций путем их «заметания» движущейся границей зерна. Характерное время снижения плотности дислокаций в этом случае составляет t₃₍₃₎~x₁/V_m. С учетом (2.15) величина t₃₍₃₎ может быть вычислена по формуле:

$$\mathbf{t}_{3(3)}^{-1} = \mathbf{V}_{\rm m} \sqrt{\mathbf{\rho}_{\rm v}} \,. \tag{2.19}$$

где V_m – скорость миграции границ зерен.

Таким образом, величина ρ_v (и, соответственно, величина σ_д(ρ_v)) при отжиге непрерывно уменьшается, причем характерное время ее снижения (см. (2.17), (2.18), (2.19)) зависит от плотности дислокаций, диффузионных параметров материала и, при включении миграции, от скорости миграции границ зерен.

Величина σ_i^(b) в уравнении (2.12) может быть, как и ранее, представлена в виде (2.12) и определяется плотностью дислокаций ориентационного несоответствия (ρ_b) и скользящих компонент делокализованных дислокаций (w_t). Изменение плотности этих дефектов в случае миграции границ может быть представлено в виде:

$$\boldsymbol{\beta}_{b} = \mathbf{I} - \rho_{b} / t_{1}, \ \boldsymbol{w}_{t} = \mathbf{I} \Delta b - w_{t} / t_{2}, \qquad (2.20)$$

где поток I бомбардирующих границы дислокаций пропорционален скорости миграции (V_m) и плотности решеточных дислокаций (р_v), заметаемых движущейся (мигрирующей) границей:

$$\mathbf{I} = \boldsymbol{\xi}_4 \boldsymbol{\rho}_{\mathrm{v}} \mathbf{V}_{\mathrm{m}} \,. \tag{2.21}$$

Значения характерных времен t₁ и t₂ определяются уравнениями (1.13) и (1.14). ξ₄ – численный коэффициент.

Как видно из выражений (2.20), (1.13), (1.14) плотность дефектов в границе зерна и, соответственно, уровень связанных с ними полей внутренних напряжений $\sigma_i^{(b)}$ (см. (1.11)) зависит от диффузионных свойств границ зерен и интенсивности потоков решеточных дислокаций, бомбардирующих границу при миграции. При отсутствии миграции (V_m=0) плотность дефектов в границе может только снижаться. При «включении» миграции (V_m \neq 0) плотность дефектов в границе зерна (в течение какого-то времени) может также и расти. Условие роста плотности дефектов в границах можно представить в виде:

С учетом (2.20), (2.21) и (1.13), (1.14) это условие можно переписать следующим образом:

$$V_{\rm m} \rho_{\rm v} > \rho_{\rm b} / t_1, \qquad V_{\rm m} \rho_{\rm v} \Delta b > w_{\rm t} / t_2.$$
 (2.23)

Таким образом, если скорость миграции достаточно велика и/или плотность дислокаций в решетке значительна, и/или время диффузионного ухода дефектов из границы велико, можно ожидать повышения плотности дефектов в границе при отжиге. В этом случае, в соответствии с (1.11) можно ожидать повышения величины $\sigma_i^{(b)}$. Такое повышение $\sigma_i^{(b)}$ будет приводить к увеличению предела макроупругости НМК металла и величины коэффициента зернограничного упрочнения (см. (2.12)).

2.3.4 Обсуждение результатов

Полученные выше уравнения образуют замкнутую систему уравнений, которая связывает величину предела макроупругости и предела текучести с величиной начальной плотности решеточных дислокаций (ρ_v^o), величиной начальной плотности дефектов в границах зерен (ρ_b^o и w_t^o), а также с диффузионными параметрами материала (D_b^*). Основным «управляющим параметром» процесса накопления дефектов в границах является скорость миграции границ (V_m).

Как видно из проведенного предварительного анализа, зависимость предела текучести и предела макроупругости от времени (и температуры) обусловлена изменением во времени величин $\sigma_{d}(\rho_{v})$ и $\sigma_{i}^{(b)}$. Величина $\sigma_{d}(\rho_{v})$ при отжиге всегда снижается. Величина $\sigma_{i}^{(b)}$ может и возрастать. Это происходит при «включении» миграции границ при условии, что исходная плотность дислокаций в матрице достаточно высока.

Яркое проявление эффекта упрочнения при отжиге в металлах подвергнутых РКУП связано с тем, что в этих материалах наблюдается высокая плотность решеточных дислокаций и высокая скорость миграции неравновесных ГЗ, начинающаяся при относительно низких температурах. Сочетание этих факторов позволяет обеспечить высокую интенсивность потока дефектов в границы зерен и обусловленное этим нарастание полей внутренних напряжений $\sigma_i^{(b)}$ при «включении» миграции границ.

Исчезновение эффекта упрочнения при длительной выдержке материала при комнатной температуре объясняется тем, что при вылеживании материала в течение длительного времени происходит снижение плотности распределенных в решетке дислокаций. (Это проявляется, в частности, в существенном снижении величины $\sigma_0^{\text{нмк}}$).

Миграция границ в такой структуре не обеспечивает возникновения достаточно интенсивного потока дислокаций на границы, т.к. дислокаций в зернах практически нет и поля внутренних напряжений $\sigma_i^{(b)}$ связанные с попавшими в границы дефектами в этом случае невелики.

Подробный анализ полученных уравнений показывает, что интервал условий, при которых может наблюдаться рост $\sigma_i^{(b)}$ достаточно узок: рост напряжений возможен лишь при весьма высокой плотности дислокаций ($\rho_v \ge 10^{11}$ см⁻²) и высокой скорости миграции ($V_m \ge 10^{-6}$ см/с). Кроме того, для подъема $\sigma_i^{(b)}$ необходимо, чтобы величина коэффициента зернограничной диффузии D_b^* была слишком не велика (~10⁻⁹ см²/с). Это условие выполняется лишь при относительно низких температурах T<0.44T_m. Из анализа видно также, что эффект упрочнения проявляется лишь на начальных стадиях миграции, когда путь, проходимый мигрирующей ГЗ Δd , сопоставим с величиной среднего расстояния между дислокациями ($V_m t \le 1/\sqrt{\rho_v}$)

Таким образом условия, в которых может проявляться эффект упрочнения при отжиге являются достаточно жесткими: низкие температуры, быстрая миграция границ зерен, высокая исходная плотность решеточных дислокаций. Поскольку все указанные параметры, контролирующие процесс упрочнения, зависят от условий предварительной деформации, а также от времени вылеживания и скорости нагрева материала до температуры отжига, становится ясным, почему экспериментальные данные об эффекте упрочнения при отжиге НМК материалов столь противоречивы и неоднозначны.

2.3.5 Качественный анализ результатов

Для перехода к численному моделированию процесса аномального упрочнения необходимо определить (назначить) значения целого ряда параметров. Обсудим процедуру определения основных параметров подробнее.

в1. Оценка скорости миграции границ зерен V_m в первом приближении может быть проведена в предположении, что $V_m = \Delta d/\Delta t$, где Δd – величина изменения среднего размера зерна за время отжига Δt . Таким образом, на основе экспериментальных данных $d(T_{\text{отж}})$ можно рассчитать зависимость $V_m(T_{\text{отж}})$.

в2. Оценка плотности решеточных дислокаций. Решая совместно уравнения (2.14) и (2.19) получим кинетическое уравнение, описывающее уменьшение плотности решеточных дислокаций в виде:

$$\rho_{v}(t,T) = \frac{\rho_{v}^{o}}{(1+2V_{m}t\sqrt{\rho_{v}^{o}})}.$$
(2.24)

Это уравнение описывает кинетику изменения плотности решеточных дислокаций в случае их «заметания» мигрирующей границей зерна.

Кинетика изменения плотности решеточных дислокаций в случае их диффузионного переползания в поле внутренних напряжений может быть описана уравнением:

$$\rho_{v}(t,T) = \frac{\rho_{v}^{\circ}}{(1 + 2\sqrt{\rho_{v}^{\circ}}(G\Omega/kT)(D_{v}/b)(b/d)t)^{2}},$$
(2.25)

где ρ_v° - плотность решеточных дислокаций при комнатной температуре.

Проводя оценку величины t₃ в случае (2.18) и (2.19) можно отметить, что при низких температурах отжига и малых скоростях роста зерен в скорость «ухода» решеточных дислокаций весьма существенный вклад вносит время «ухода», связанное с переползанием дислокаций в поле внутренних напряжений.

вЗ. Оценка энергии активации зернограничной диффузии. Для численного моделирования необходимо оценить величину энергии активации зернограничной диффузии Q_b^* . Оценим эту величину исходя из данных по исследованию процесса рекристаллизации (см. таблицу 2.1). Предполагая, что процесс роста зерен в рассматриваемом случае имеет степенной характер (что подтверждается результатами исследования структуры), проведем оценку величины Q_b^* исходя из закона роста зерен при собирательной рекристаллизации:

$$V_{\rm m} = MP_{\gamma} = \gamma_{\rm b} \delta b D_{\rm bo}^* \exp(-Q_{\rm b}^* / kT) / dkT \qquad (2.26)$$

Анализ результатов, представленных в таблице 2.1 с использованием соотношения (2.26) показывает, что величина Q_b^* (в предположении D_b^* =const) составляет 5.6^{±0.4} kT_m, что хорошо согласуется известными экспериментальными данным по зернограничной диффузии в неравновесных границах зерен.

в4. Оценка начальной плотности дислокаций

Оценим величины ρ_v° и $\Delta b \rho_b^{\circ}$ на основе данных о механических свойствах металла в крупнокристаллическом и в НМК состоянии.

Предположим, что для материала, находящегося в исходном крупнокристаллическом состоянии вклады в упрочнение связанные с кристаллической решеткой σ_{nh} и твердорастворным упрочнением $\sigma_{Tp}(C)$ пренебрежительно малы по сравнению с вкладом

дислокационного упрочнения $\sigma_{d}(\rho_{v})$. В этом случае начальную величину плотности дислокаций можно оценить, используя (2.13). Эта величина составит $1.1 \cdot 10^{15}$ м⁻².

Принимая те же предположения, на основе (2.12), можно оценить и начальную плотность дислокаций в НМК металле. Предположив, что плотность скользящих компонент делокализованных дислокаций в начальный момент времени мала из выражения (1.11) получим оценку величины $\Delta b \rho_b^{\circ}$. Это величина равна 1.65·10⁻².





в5. Как показывает анализ экспериментальных данных (см. табл. 2.1) процесс аномального упрочнения в НМК титане начинается при температурах ~300 °C. В то же время заметный рост зерен наблюдается только при температурах свыше 500 °C (см. таблицу 2.1). Предположим, что процесс роста зерен при низких температурах идет по тому же закону, что и при высоких температурах (2.27). В этом случае из (2.27) и данных по энергии активации Q_b^* ~5.4 kT_m нетрудно определить характерные значения скорости роста зерен при температурах от 300 до 500 °C. Рассчитанные таким образом значения V_m в таблице 2.2 отмечены символом ^(*).

Используя описанные предположения и воспользовавшись табличными данными о параметрах структуры титана и его термодинамических константах, с помощью уравнений (2.12) проведем численную оценку величин σ_0 и σ_T для НМК титана во всем интервале температур отжига.

Результаты расчетов представлены в таблице 2.3 и на рисунке 2.3. Как видно из приведенных данных при указанных выше предположениях удается достичь разумного соответствия между теоретическими и экспериментальными результатами.

Режим	'ежим Эксперимент				Расчет								
отжига	σ₀,	σ _т ,	d,	К ^{нмк} ,	V _m ,	$D^{*} v^{2}/2$	ρ _v ,	o st Ab	st st	$\sigma_{o}(\rho_{v}),$	$\sigma_{i}^{(b)}$,	σ_{o}^{HMK} ,	σ_{T}^{HMK} ,
(t = 1 ч)	МΠа	МПа	МКМ	МПа·м $^{1/2}$	м/с	D_b , M/C	м ⁻²	μ _b Δυ	w _t	МПа	МПа	МПа	МПа
20 °C	320	690	0.70	≥0.37	-	$2.06 \cdot 10^{-22}$	$1.09 \cdot 10^{15}$	$1.65 \cdot 10^{-2}$	0	140	238	259	-
275 °C	308	714	0.70	-	-	$3.26 \cdot 10^{-15}$	$1.09 \cdot 10^{15}$	8.71·10 ⁻³	0	140	125	203	-
300 °C	333	739	0.71 ^(*)	-	$4.17 \cdot 10^{-13}$	$7.48 \cdot 10^{-15}$	$1.09 \cdot 10^{15}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-2}$	140	452	366	724
350 °C	357	745	0.74 ^(*)	-	$3.75 \cdot 10^{-12}$	$3.23 \cdot 10^{-14}$	$1.09 \cdot 10^{15}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	140	561	421	812
400 °C	393	672	0.80 ^(*)	-	$9.72 \cdot 10^{-12}$	$1.12 \cdot 10^{-13}$	$1.09 \cdot 10^{15}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-2}$	140	526	403	773
450 °C	406	614	0.93(*)	-	1.81.10 ⁻¹¹	$3.28 \cdot 10^{-13}$	$1.08 \cdot 10^{15}$	1.18.10-2	1.96.10 ⁻²	139	483	381	722
475 °C	370	542	1.09 ^(*)	-	2.20.10 ⁻¹¹	$5.31 \cdot 10^{-13}$	$1.03 \cdot 10^{15}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	136	472	372	697
500 °C	361	495	1.30	0.15	3.06.10 ⁻¹¹	$8.34 \cdot 10^{-13}$	$8.50 \cdot 10^{14}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-2}$	124	466	352	659
550 °C	260	360	2.20	0.15	$1.25 \cdot 10^{-10}$	$1.89 \cdot 10^{-12}$	$7.67 \cdot 10^{13}$	$6.58 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	37	321	198	422
600 °C	200	355	3.60	0.29	$1.94 \cdot 10^{-10}$	3.91·10 ⁻¹²	$4.89 \cdot 10^{11}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	3	68	37	164
650 °C	155	300	5.15	0.33	$2.15 \cdot 10^{-10}$	$7.48 \cdot 10^{-12}$	$4.00 \cdot 10^{11}$	$5.10 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-4}$	0	22	12	115
700 °C	140	260	14.9	0.46	1.35.10-9	$1.34 \cdot 10^{-11}$	$1.05 \cdot 10^{10}$	$1.71 \cdot 10^{-4}$	6.64·10 ⁻⁵	0	14	7	68

Таблица 2.3 Результаты численного моделирования процесса аномального упрочнения при отжиге НМК титана.

(*) – значения, полученные путем интерполяции экспериментальных данных на область низких температур.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Атомная структура межзеренных границ. Сб. статей. / Пер. с англ. под ред. А.Н. Орлова – М.: Мир, 1978. 291 с.

Р.3. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. 272 с.

М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. Металлофизика высокопрочных сплавов. – М.: Металлургия. 1986. 312 с.

С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005. 432 с.

Проблемы нанокристаллических материалов. / Сб. статей под ред. В.В. Устинова, Н.И. Носковой. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 578 с.

Сверхмелкое зерно в металлах. / Сб. статей под ред. Л.К. Гордиенко. Пер. с англ. В.В. Романеева, А.А. Григорьяна. – М.: Металлургия, 1973. 384 с.

В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, О.Э. Пирожникова и др. Стабильность структуры нанои микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. 189 с.

Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.

Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.

М.В. Грабский. Структура границ зерен в металлах. / Пер. с польск. – М.: Металлургия. 1972. 160 с.

Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. / Пер. с англ. под ред. А.Л. Ройтбурда. – М.: Мир, 1978. 806 с.

Д. Мак Лин. Границы зерен в металлах. – М.: Гос. изд. н.-т. литературы по черной и цветной металлургии, 1960. 322 с.

Дж. Мартин, Р. Доэрти. Стабильность микроструктуры металлических систем. – М.: Металлургия, 1987. 248 с.

В. Миссол. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. – М.: Металлургия, 1978. 176 с.

А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. 156 с.

В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин, А.Н. Орлов. Структурные превращения на границах зерен и механизмы деформации на различных стадиях сверхпластического течения. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1982. № 6. С. 134.

Поверхностная энергия твердых металлических фаз. – М.: Атомиздат, 1973. 172 с.

Рекристаллизация металлических материалов / Пер. с нем. под ред. Ф. Хесснера. – М.: Металлургия, 1986. 352 с.

В.М. Розенберг, В.Т. Дзуцев. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди. Справочник. – М.: Металлургия, 1989. 326 с.

В.В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. 224 с.

Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. Карты механизмов деформации. – Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.

Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. 599 с.

М.А. Штремель. Прочность сплавов. Ч. І. Дефекты решетки. – М.: МИСИС, 1999. 384 с.

V.N. Perevezentsev, V.V. Rybin, V.N. Chuvil'deev. The theory of structural superplasticity. Part I-IV. // Acta Metall. Mater. 1992. V. 40, No. 5. P. 887.

В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. Процессы пластического структурообразования металлов. - Минск: «Навука I тэхніка», 1994. 232 с.

L. Kommel, I. Hussainova, O. Volobueva Microstructure and properties development of copper duringsevere plastic deformation // Materials and Design. 2007. V. 28. P. 2121.

K. Wang, N.R. Tao, G. Liu, J. Lu, K. Lu Plastic strain-induced grain refinement at the nanometer scale in copper // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 5281.

P.C. Millett, R.P. Selvam, A. Saxena Stabilizing nanocrystalline materials with dopants // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 2329.

Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: Физматлит, 2004. 304 с.

О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. - М.: Машиностроение, 2004. 215 с.

В.Ф. Ширин, В.М. Розенберг, Н.Н. Белоусов. Определение концентрации твердого раствора хромовой бронзы по величине удельного электросопротивления // Известия РАН. Цветные металлы. 1971. №12. С. 74.

О. А. Шматко, Ю.В. Усов. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. 325 с.

J.J. Li, J.C. Wang , Q. Xu, G.C. Yang Comparison of Johnson–Mehl–Avrami– Kologoromov (JMAK) kinetics with a phase field simulation for polycrystalline solidification // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 825.

В.М. Розенберг, В.Т. Дзуцев Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди. - М.: Металлургия, 1989. 318 с.

А.П. Гуляев. Металловедение - М.: Металлургия, 1977. 568 с.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Список сокращений

НМК (металл) – нано- и микрокристаллический (металл)

РКУП – равноканальное угловое прессование

ИПД – интенсивная пластическая деформация

ГЗ – граница зерна

УЭС – удельное электросопротивление

СП – сверхпластичность

ЗГП – зернограничное проскальзывание

МТ – микротвердость

АСМ - атомно-силовая микроскопия

Список условных обозначений

b – кратчайшее межатомное расстояние в кристаллической решетке, вектор Бюргерса решеточной дислокации;

d – характерный размер зерна;

& – скорость роста зерен;

D_b – коэффициент зернограничной диффузии;

D_{b0} – предэкспоненциальный множитель коэффициента зернограничной диффузии;

D_{b0}^{*} – предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии в неравновесной границе;

D_b* – коэффициент диффузии в неравновесной границе;

D_v – коэффициент объемной диффузии;

D_{v0} – предэкспоненциальный множитель коэффициента объемной диффузии;

е – истинная деформация;

G – модуль сдвига;

k – постоянная Больцмана;

N – число циклов равноканального углового прессования;

Q_b – энергия активации зернограничной диффузии;

 ${Q_b}^*$ – энергия активации диффузии в неравновесной границе;

Q_L – энергия активации диффузии в расплаве;

Q_v – энергия активации объемной диффузии;

t_{r1} – время диффузионного влияния дислокаций;

t_{r2} – время диффузионного ухода из границ скользящих компонент делокализованных дислокаций;

t_{г3}, t₃ – время диффузионного ухода из границ сидячих компонент делокализованных дислокаций;

Т – температура;

Т₁ – температура начала рекристаллизации;

T_m – температура плавления;

w_t – плотность скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных

дислокаций;

wt⁰ – начальная плотность скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций:

γ_b – свободная энергия границ зерен;

δ – толщина (ширина) границы зерна;

Δb – вектор Бюргерса дислокаций ориентационного несоответствия;

е – относительная деформация;

& – скорость деформации;

& – скорость зернограничной деформации;

θ – угол разориентировки границ зерен;

λ – удельная теплота плавления;

v – коэффициент Пуассона;

ξ – численный коэффициент, характеризующий степень однородности деформации;

р – удельное электросопротивление;

ρ_b – плотность дислокаций ориентационного несоответствия в границе;

ρ_{b0} – начальная плотность дислокаций ориентационного несоответствия в границе;

σ – внешнее сдвиговое напряжение;

σ_i – поля внутренних напряжений, создаваемые распределенными в границах зерен дефектами;

σ_о – предел макроупругости;

 $\sigma_{\scriptscriptstyle T}-\varphi$ изический предел текучести

 Ω – атомный объем;

f – объемная доля частиц второй фазы

К - коэффициент зернограничного упрочнение