

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»

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

НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ  
МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

*Учебно-методические материалы по программе повышения  
квалификации «Новые многофункциональные  
материалы и нанотехнологии»*

Нижний Новгород,  
2006 г.

*Учебно-методические материалы подготовлены в рамках инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-научный центр «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение»*

Чувильдеев В.Н., Пирожникова О.Э., Грязнов М.Ю., Смирнова Е.С., Нохрин А.В., Макаров И.М., Лопатин Ю.Г., Щавлева А.В., Копылов В.И. Нано- и микрокристаллические материалы, полученные методами интенсивного пластического деформирования. Структура, свойства и применение. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии». Нижний Новгород, 2006, 77 с.

Настоящее учебное пособие посвящено описанию структуры и физико-механических свойств нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. В пособии обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния интенсивной пластической деформации на структуру металлов и сплавов, а также результаты исследований процессов рекристаллизации в нано- и микрокристаллических металлах и сплавах. Описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований эффекта сверхпластичности в нано- и микрокристаллических магниевых сплавах, структура которых была сформирована методом равноканального углового прессования. В приложении описаны возможные направления применений материалов с нано- и микрокристаллической структурой.

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

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b>	5
<b>Введение</b>	7
<b>Глава 1. Получение НМК структуры металлов методами интенсивной пластической деформации</b>	10
<b>1.0 Аннотация</b>	10
<b>1.1 Получение НМК структуры методами РКУП</b>	10
<b>1.2 Структура материалов, полученных методом РКУП</b>	12
1.2.1 Материалы и методика проведения эксперимента	13
1.2.2 Результаты и их обсуждение	14
<b>Глава 2. Закономерности процессов рекристаллизации в НМК металлах (структура НМК металлов)</b>	17
<b>2.0 Аннотация</b>	17
<b>2.1 Введение</b>	17
<b>2.2 Материалы и методика проведения эксперимента</b>	18
<b>2.3 Описание экспериментальных результатов</b>	19
2.3.1 Структура НМК металла в состоянии после РКУ-прессования	19
2.3.2 Зависимость среднего размера зерна от времени и температуры отжига	19
2.3.3 Зависимость среднего размера фрагментов от температуры и скорости нагрева	20
2.3.4 Эффект аномального роста зерен	22
<b>2.4 Обобщение экспериментальных результатов</b>	24
2.4.1 Зависимость температуры начала рекристаллизации от времени отжига	24
2.4.2 Аномальный рост зерен	24
<b>2.5 Подходы к описанию процесса рекристаллизации в НМК металлах</b>	25
2.5.1 Зеренная структура металла после РКУП. Модель зародыша рекристаллизации	25
2.5.2 Диффузионные свойства неравновесных границ зерен	27
2.5.3 Температура начала рекристаллизации	28
2.5.4 Аномальный рост зерен	33
<b>2.6 Обсуждение и анализ результатов</b>	37
2.6.1 Влияние степени предварительной деформации: дефекты внесенные в ГЗ	37

2.6.2 Влияние степени предварительной деформации: масштаб диффузионного массопереноса	38
2.6.3 Влияние времени отжига	39
2.6.4 Влияние скорости нагрева	39
<b>2.7 Сопоставление результатов моделирования с экспериментом</b>	40
2.7.1 Температура начала рекристаллизации	40
2.7.2 Аномальный рост зерен	41
<b>2.8 Вывод</b>	42
<b>Глава 3. Физико-механические свойства НМК материалов. Прочность. Сверхпластичность</b>	43
<b>3.0 Аннотация</b>	43
<b>3.1 Низкотемпературная сверхпластичность и зернограничное внутреннее трение микрокристаллических магниевых сплавов</b>	43
3.2.0 Аннотация	43
3.2.1 Введение	43
3.2.2 Материалы и методы эксперимента	44
3.2.3 Экспериментальные результаты	45
3.2.4 Обсуждение результатов	51
3.2.5 Выводы	53
<b>3.2 Прочность НМК материалов. Влияние малых добавок хрома на термическую стабильность НМК медных сплавов</b>	54
3.1.0 Аннотация	54
3.1.1 Введение	54
3.1.2 Объекты исследования. Экспериментальные методы	55
3.1.3 Экспериментальные результаты	55
3.1.4 Модель влияния атомов примеси на ТНР НМК металлов	61
3.1.5 Сопоставление с экспериментом	64
<b>Приложение. Применение нано- и микрокристаллических материалов</b>	67
<b>Список литературы</b>	72

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга предназначена для студентов старших курсов, магистров и аспирантов, изучающих физику металлов и физическое материаловедение. Первая часть данного пособия посвящена рассмотрению широкого круга вопросов, связанных с описанием особенностей микроструктуры нано- и микрокристаллических (НМК) материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования (ИПД). Вторая часть посвящена описанию свойств этих материалов и задач их практического применения.

Проблематика, связанная с НМК материалами, полученными методами равноканального углового прессования (РКУП), весьма обширна. В последние десять лет изучение этих материалов происходит весьма бурными темпами, и в небольшой книге, конечно, невозможно охватить все аспекты сложной проблемы формирования и эволюции структуры НМК материалов. Мы и не ставили перед собой задачу создания исчерпывающего обзора работ, в которых описаны результаты изучения разных материалов, полученных в разных условиях по разным технологиям и подвергнутых разнообразным воздействиям. Наша главная цель состоит в том, чтобы системно, с единых позиций, в рамках одной методологии рассмотреть процессы эволюции структуры НМК материалов и объяснить наблюдаемые закономерности, основываясь на подходах и методах, развитых нами в теории неравновесных границ зерен.

При выборе уровня изложения мы исходили из того, что читатели знакомы с основами теории дефектов в кристаллах, физикой металлов и основными понятиями теории фазовых превращений.

При выборе формы мы предпочли остановиться на способе изложения и расположения материала, который позволяет изучать каждую главу отдельно и, в значительной степени, независимо. Это, на наш взгляд, может повысить эффективность освоения широкого спектра проблем, затронутых в книге.

Работа выполнена в лаборатории Физики металлов НИФТИ ННГУ в тесном сотрудничестве с ФТИ НАН Беларуси.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории Физики металлов НИФТИ, лаборатории упрочняющих технологий Нф ИМАШ РАН и кафедры ФМВ ННГУ за полезные обсуждения и плодотворную критику.

Выполнению работ весьма способствовала финансовая поддержка со стороны ряда фондов. Авторы выражают признательность за поддержку Международному научно-техническому центру ISTC (грант 2809), CRDF (гранты №Y2-E-01-03; №Y2-P-01-04),

Российскому Фонду Фундаментальных Исследований РФФИ (гранты №05-08-18262а; 06-08-01119), Фонду грантовой поддержки фундаментальных исследований в области физики металлов и металловедения (грант №25-05-02), программе Фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов», а также Научно-образовательному центру «Физика твердотельных наноструктур» Нижегородского государственного университета (НОЦ ФТНС ННГУ) и программе «Фундаментальные исследования в высшем образовании» (BRHE).

## ВВЕДЕНИЕ

Нано- и микрокристаллические (НМК) металлы, полученные методом интенсивной пластической деформации (ИПД), с точки зрения их структуры, занимают «промежуточное» положение между обычными крупнозернистыми материалами и «настоящими» наноматериалами. Обсудим этот вопрос более подробно.

*Зеренная структура.* Значения размеров зерен, которые удается получить при ИПД, как правило, лежат вблизи 50÷100 нм – верхней границы размеров структурных элементов наноматериалов. В то же время эта величина существенно (на два-три порядка) ниже типичных размеров зерен классических металлов и сплавов (10÷100 мкм).

*Плотность дислокаций.* Типичная плотность дислокаций в НМК материалах, полученных методом ИПД, довольно велика и составляет  $(2\div 5)\cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. При размере зерен ~100 нм такая плотность возникает в присутствии всего лишь нескольких дислокаций в каждом зерне. Эта величина заметно выше обычной плотности дислокаций, наблюдаемой в традиционных металлах и сплавах ( $\sim 10^9$  см<sup>-2</sup>). Что же касается сравнения этой величины с плотностью дислокаций в наноматериалах, то здесь возникают некоторые трудности. Это связано с тем, что вопрос о плотности дислокаций в наноматериалах до настоящего времени является дискуссионным. Очевидно, что в отдельных наночастицах размером ~10÷50 нм, с точки зрения классической теории дефектов, дислокаций не должно быть по крайней мере по двум причинам. Во-первых, в столь мелких частицах не могут «сработать» классические источники дислокаций, т.к. при типичных значениях напряжения  $\sigma = 10^{-2}\div 10^{-3}$  Г дислокационной петле нигде «развернуться». Во-вторых, в мелких частицах дислокации должны выталкиваться на их поверхность мощными силами изображения. Тем не менее, в ряде работ наблюдаемые в зернах поликристаллических наноматериалов методами высокоразрешаемой электронной микроскопии дефекты интерпретируются как дислокации. В этом случае плотность дислокаций в наноматериалах (в предположении одной дислокации на зерно) должна достигать величины  $\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup>.

*Границы зерен.* Объемная доля границ зерен  $f \approx \delta/d$  в НМК материалах при  $\delta=2b=0.5$  нм и  $d=100$  нм составляет  $f \approx 5\cdot 10^{-3} \sim 0.5\%$ . В обычных материалах эта величина даже при  $d=10$  мкм на три порядка меньше, а в наноматериалах с характерным размером зерна  $d=10$  нм величина  $f$  составляет 5%.

Важно подчеркнуть, что в НМК материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, в «состоянии поставки» границы зерен, как правило, находятся в неравновесном состоянии. Они содержат заметную долю избыточного свободного объема, связанного с попавшими в границы зерен решеточными дислокациями. Границы зерен в крупнозернистых материалах, как правило, также неравновесны, но, в силу исключительно низкой объемной доли границ, это практически не оказывает влияния на свойства материалов. В наноматериалах, в силу быстрой релаксации неравновесности, обусловленной малой величиной пути диффузионной аккомодации - малым размером зерна - уровень неравновесности границ зерен, как правило, существенно ниже, чем в НМК материалах.

*Электронная и атомная структуры.* Рассматривая электронную и атомную структуру материалов, следует отметить, что, в отличие от наноматериалов, где во многих случаях наблюдаются обусловленные малым размером частиц аномалии в электронной подсистеме и в кристаллическом строении решетки (например, известный эффект возникновения в наночастицах пентагональной симметрии), в НМК материалах, как правило, имеет место «обыкновенная» электронная структура, и наблюдается атомная структура решетки, такая же, как у крупнокристаллических материалов.

Подводя итоги этого краткого анализа, следует отметить, что специфика структуры НМК материалов связана не столько с относительно высокой объемной долей границ зерен, сколько с их неравновесностью.

Как будет показано ниже, именно с неравновесным состоянием границ связаны особенности их физико-механических свойств, специфические эффекты в их деформационном поведении и аномалии в эволюции их структуры.

Таким образом, ключ к пониманию свойств НМК материалов лежит в описании и объяснении специфики неравновесного состояния границ зерен. Описанию физики неравновесных границ зерен в металлах посвящена монография В.Н. Чувильдеева «Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения» (М.: Наука, 2004), в связи с чем основы данной теории в этом пособии не рассматриваются.

В первой и второй главе обсуждаются вопросы формирования зеренной структуры НМК материалов в процессе интенсивной пластической деформации, а также рассматриваются проблемы стабильности структуры НМК материалов при нагреве. Постановка задачи здесь начинается с подробного анализа экспериментальных данных, описывающих специфический эффект аномального роста зерен при отжиге чистых НМК

материалов. Далее детально рассматривается модель рекристаллизации в НМК материалах, основанная на представлениях теории неравновесных границ зерен и объясняющая наблюдаемый эффект спецификой процессов возврата в неравновесных границах зерен.

В шестой главе обсуждаются проблемы стабилизации структуры НМК материалов с помощью управления процессами выделения дисперсных частиц второй фазы и твердорастворного упрочнения. Описывается общий подход к проблеме и рассматривается пример использования такого подхода при решении практической задачи стабилизации НМК структуры хромовой бронзы. Кроме того, в шестой главе (параграф 6.2) описываются результаты экспериментальных и теоретических исследований эффекта низкотемпературной сверхпластичности и особенности зернограничного внутреннего трения в нано- и микрокристаллических высокопрочных магнимвых сплавах, структура которых была сформирована методами равноканального углового прессования.

# ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

## 1.0 Аннотация

В параграфе 1.1 описаны недостатки традиционных процессов обработки материалов. Подробно рассмотрена схема получения нано- и микрокристаллических материалов - равноканального углового прессования.

В параграфе 1.2 описаны результаты структурных исследований НМК материалов, а также результаты электронномикроскопических исследований ориентировок массива кристаллических фрагментов в НМК меди, полученной методом РКУП. Определено распределение векторов разориентировок на границах зерен НМК структуры. Показано, что это распределение близко к распределению разориентировок границы в хаотически разориентированном ансамбле.

## 1.1 Получение НМК структуры методом РКУП

Пластическая деформация является эффективным средством формирования структуры металлов на различных масштабных уровнях, определяющим важнейшие структурно-чувствительные свойства [1.1.1].

Традиционные процессы пластической деформации, такие, как прокатка, волочение, прессование, ковка и др., не обеспечивают эффективного решения задач структурообразования. При реализации этих методов ресурс пластичности в значительной степени исчерпывается непосредственно в процессе деформации, вследствие чего обработанные материалы обладают низкой пластичностью, а эффекты деформации реализуются лишь частично. Возможность достижения высокой интенсивности деформации при таких процессах связана с многократным уменьшением поперечных размеров обрабатываемых изделий, что, в свою очередь, приводит и к значительным давлениям обработки и проблематичности получения высоких свойств в больших сечениях.

Недостатки традиционных процессов обработки стимулируют поиск и разработку новых схем пластического деформирования, позволяющих более полно реализовать возможность пластической деформации как одного из наиболее эффективных средств формирования структуры металлов и сплавов.

Механика процесса деформации задается схемой внешнего силового и кинематического воздействия на деформируемый объект, которая определяет системы

макроскопических напряжений и деформаций в реальном материале. Основным механизмом пластической деформации является сдвиг, поэтому однородность напряженного и деформированного состояний можно обеспечить, если направления и интенсивность сдвига совпадают по всему деформируемому объему.

Схема простого сдвига обеспечивает возможность многократного циклического деформирования путем изменения направления действия касательных напряжений на границах деформируемого объема после очередного цикла обработки. Это позволяет достигать сколь угодно высоких значений интенсивности накопленных деформаций, причем на каждом цикле деформирования можно обеспечить заданную величину сдвига.

Важная особенность простого сдвига – неизменность в процессе деформирования сечения, перпендикулярного плоскости течения. Это создает определенные перспективы для пластического деформирования изделий больших поперечных сечений.

Механика процесса деформирования, основанного на схеме простого сдвига, удовлетворяет основным требованиям пластического структурообразования, и в этом отношении ее можно рассматривать как «идеальный» процесс.

Впервые практическая реализация схемы простого сдвига была осуществлена в процессе пластического течения кристаллов по заданной системе скольжения. Соответствующий способ деформирования, предложенный А.Ф. Иоффе и П. Эренфестом [1.1.2], заключался в следующем. В исходном состоянии кристалл жестко закрепляли в захватах, чтобы выбранная плоскость скольжения была параллельна торцевым поверхностям захватов. Деформирование осуществляли путем перемещения захватов друг относительно друга параллельно их торцевым поверхностям в направлении скольжения. Позднее этот способ использовал Бауш для деформирования металлических монокристаллов [1.1.3].

Существенным недостатком такого способа является сильное влияние жестких областей кристалла, что приводит к множественному скольжению и неоднородности напряженно-деформированного состояния. При увеличении деформируемого объема до размеров, позволяющих пренебречь влиянием жестких областей, происходит изгиб кристалла и деформированное состояние приближается к схеме растяжения. Было предложено несколько решений для устранения указанного недостатка. Одно из них заключается в использовании захватов в виде шаровых опор. Указанным способом была проведена циклическая обработка монокристаллов цинка по одной системе скольжения, причем число циклов достигало девяти. Недостатком такого способа деформации является сложность получения образца специальной формы путем трудоемкой химической обработки.

Оригинальный способ деформирования кристаллов простым сдвигом предложил Б.И. Смирнов [1.1.4]. Плоскость и направление скольжения в объеме деформируемого образца ориентируются под углом  $45^\circ$  к его оси. Затем жесткие области кристалла, ограничивающие деформируемый объем, подвергают упрочнению (например, кристаллы LiF можно упрочнить рентгеновским облучением, предохранив при этом деформируемый объем свинцовым экраном). Подготовленный образец подвергается сжатию между подвижными опорами в соответствии с направлением скольжения. При этом объем, заключенный между жесткими областями, деформируется простым сдвигом высокой однородности. Рассмотренные схемы простого сдвига были использованы лишь при испытаниях кристаллов и не нашли применения при обработке материалов давлением.

Примерами технологических процессов, в которых достигается определенная степень приближения к схеме простого сдвига, являются сдвиговая прокатка [1.1.5], осадка со сдвигом [1.1.6], осадка с кручением [1.1.7].

Техническая реализация простого сдвига вдоль прямых линий разрыва скоростей может быть осуществлена путем продавливания заготовки через два пересекающихся канала равного поперечного сечения, соответствующего сечению заготовки. Такую схему деформации, в дальнейшем именуемую равноканальным угловым прессованием (РКУП), разработал в 1972 г. В.М. Сегал. В этом методе исходные заготовки с круглым или квадратным сечением продавливаются в специальной оснастке через два канала одинакового сечения, пересекающиеся друг с другом под заданным углом. Обычно этот угол составляет  $90^\circ$  (рис. 1.1.1). При необходимости, в случае труднодеформируемых материалов, деформация в каналах осуществляется при повышенных температурах.

Для структурообразования в процессе РКУП весьма важным является направление и число проходов заготовки через каналы: ориентация заготовки может оставаться неизменной после каждого прохода (маршрут А), после каждого прохода заготовка может быть повернута вокруг своей продольной оси на угол  $90^\circ$  (маршрут В), после каждого прохода заготовка может быть повернута вокруг своей продольной оси на угол  $180^\circ$  (маршрут С).

## **1.2 Структура материалов, полученных методом РКУП**

Типичная структура различных материалов после РКУП обработки показана на рис. 1.2.1. Как видно из рис. 1.2.1, типичный размер зерна, формирующийся после многоциклового РКУ прессования, лежит в интервале от 0.1 до 1 мкм и зависит главным образом от природы материала и температуры деформирования. Важнейшим вопросом

при анализе структуры материала, полученного методом РКУП, является вопрос о характере (спектре разориентировки) границ, формирующихся при деформации.



Рисунок 1.1.1 Схема формирования НМК структуры методом РКУП.

Во многих работах [1.2.1-1.2.3] утверждается, что для границ в НМК структуре материалов, полученных методами ИПД, характерна большеугловая разориентировка. Это утверждение основывалось на наблюдениях кольцевых электронограмм, что не может служить строгим доказательством наличия большеугловых границ. Для корректного ответа на вопрос о спектре разориентировок границ в НМК металлах необходим специальный метод, который позволил бы определить ориентировку кристаллического фрагмента, весьма малого размера, характерного для НМК металлов. Такой метод называется методом одиночных рефлексов [1.2.4, 1.2.5].

Этот метод обеспечивает необходимую для исследований НМК металлов локальность определения ориентировки ( $0.1 \times 0.1$  мкм), и допускает удобное математическое представление результатов в виде ориентационных матриц, которые вычисляются по экспериментальным данным. Затем по ориентационным матрицам определяют разориентировки на границах соседних фрагментов.

#### 1.2.1. Материалы и методика проведения эксперимента

В работе исследовали высокочистую бескислородную медь М0б. Образцы размером  $14 \times 14 \times 165$  мм из меди с исходным размером зерна 100 мкм были подвергнуты РКУП с числом циклов  $N=12$  по режиму «В<sub>c</sub>», при котором заготовка на каждом цикле поворачивается на угол  $90^\circ$  вокруг своей продольной оси. Такой режим позволяет обеспечить наиболее интенсивное измельчение зеренной структуры.

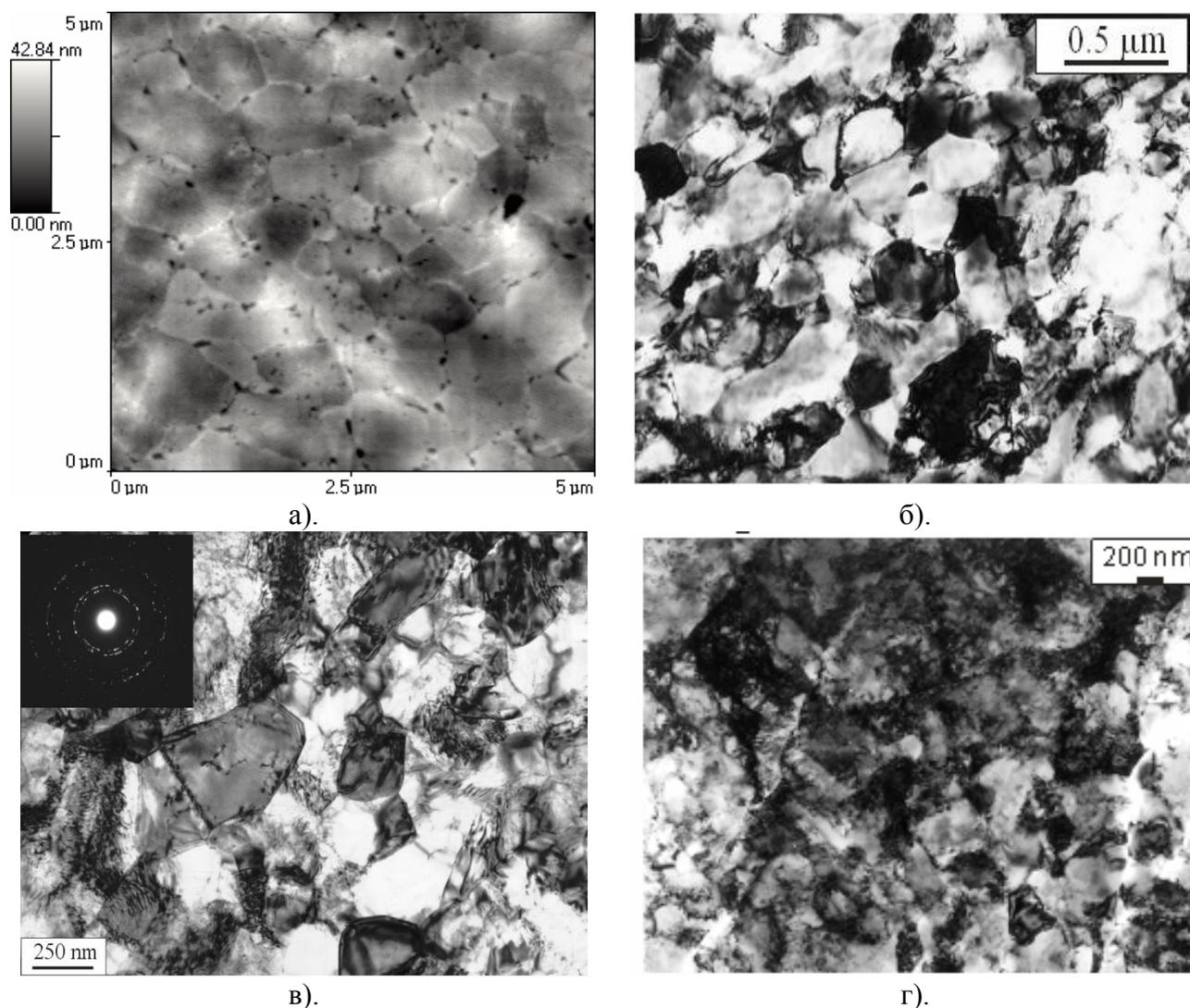


Рисунок 1.2.1 Микроструктура материала после РКУП: а - Al-4.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr, 6 циклов, 200°C (атомно-силовая микроскопия); б - никель, 8 циклов, 20°C (ПЭМ); в - титан, 8 циклов, 400°C (ПЭМ); г - медь, 12 циклов, 20° (ПЭМ).

Скорость проталкивания заготовки при РКУП составляла 0.4 мм/с. При этом скорость деформации не превышала  $1 \text{ с}^{-1}$ .

Исследования были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 120 кВ. Фольги для электронномикроскопических исследований готовились стандартным методом в электролите  $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 1.2.2 Результаты и их обсуждение

Структура меди после РКУП состояла в основном из фрагментов со средним размером 0.2 мкм. На фоне НКСтруктуры было обнаружено небольшое количество (около 10%)

рекристаллизованных зерен размером 3-5 мкм. Температура рекристаллизации меди М0б составляет 120° С, поэтому их появление связано с нагревом металла в процессе РКУП.

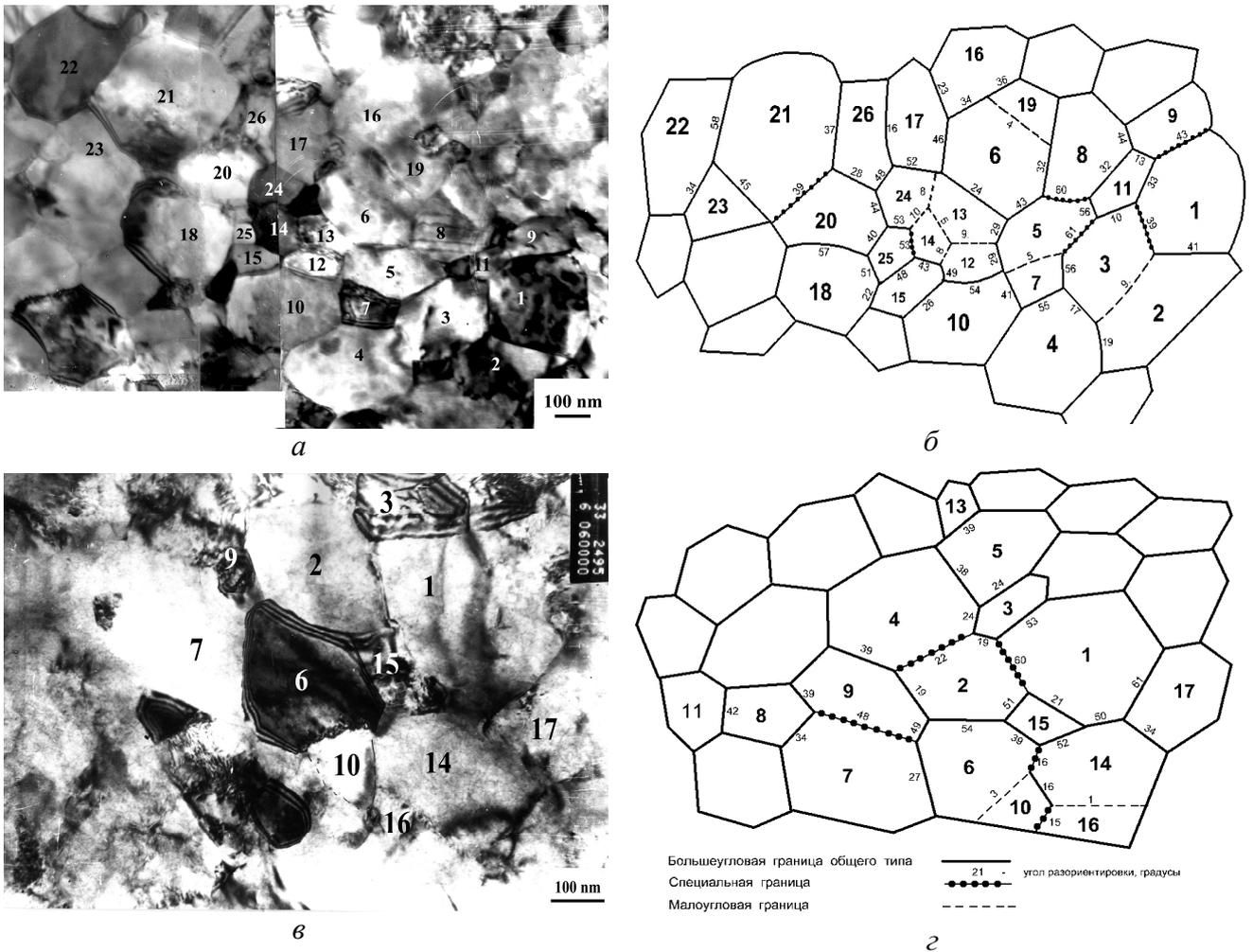


Рисунок 1.2.2. Участки микроструктуры высокочистой меди (М0б) после РКУП, на которых определяли ориентировки фрагментов (а, в) и их схемы (б, г).

Методом одиночных рефлексов были определены ориентационные матрицы 42 фрагментов НКСтруктуры и векторы разориентировок 83 границ. Изученные участки структуры и их схемы показаны на рис. 1.2.2. Для пронумерованных фрагментов были определены ориентировки.

На рис. 1.2.3 приведена гистограмма распределения границ фрагментов по величине угла  $\theta$ .

Отметим характерные особенности этого распределения. Разориентировки соседних фрагментов распределены во всем интервале углов от 0 до 62.8°. Большеугольные границы составляют значительную часть спектра – 86 %.

Каждая разориентировка была проверена на близость к специальной разориентировке. Относительная доля специальных границ в меди высокой чистоты составляет 13%. Это несколько превышает долю границ, близких к специальным, в ансамбле хаотически разориентированных зерен (8.61%). Такая же закономерность наблюдалась и в технически чистой меди [1.2.3].

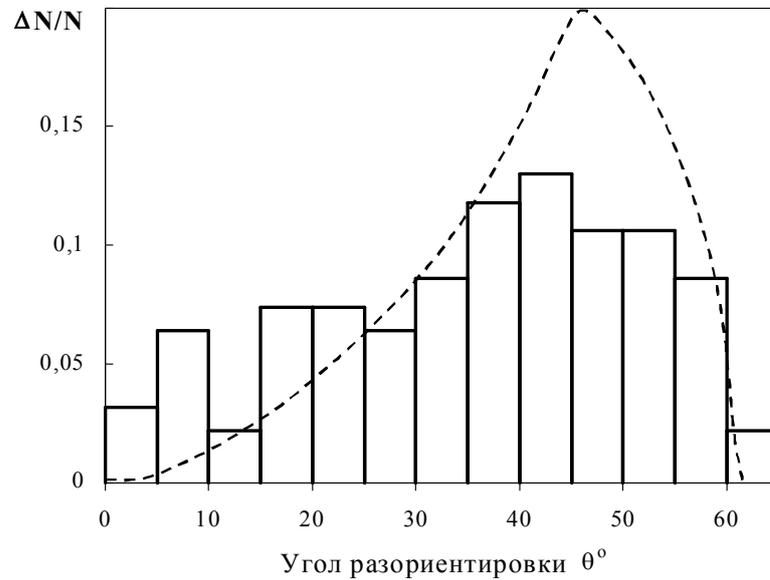


Рисунок 1.2.3. Распределение векторов разориентировок на границах зерен НМКструктуры по углу разориентировки. (— · — - спектр хаотически разориентированного ансамбля зерен).

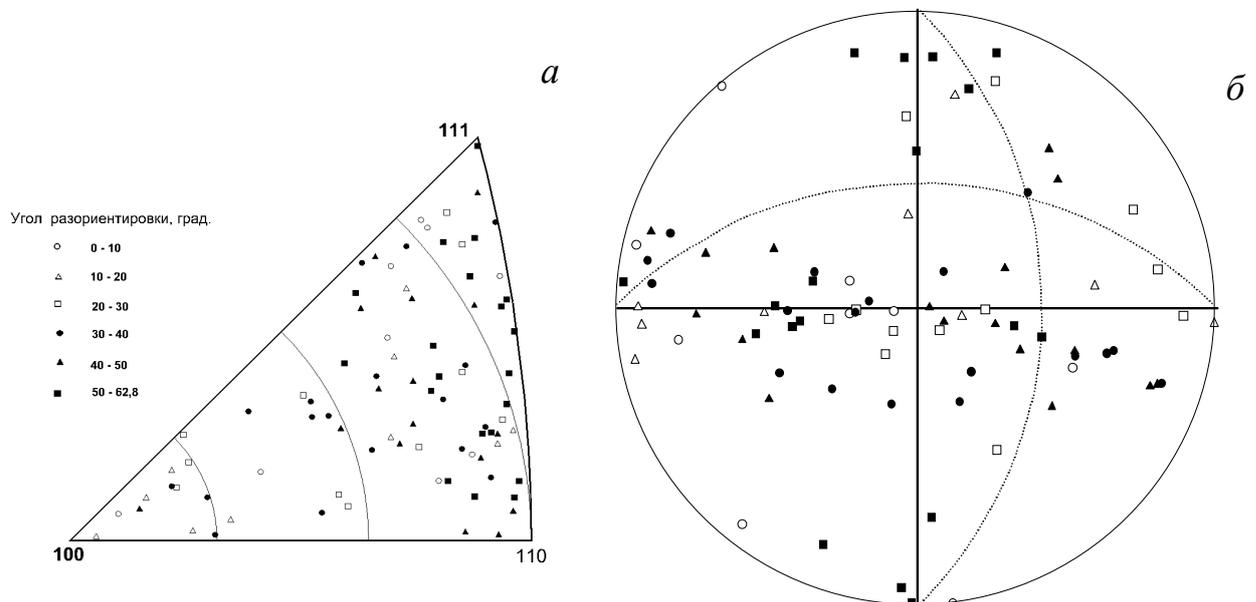


Рисунок 1.2.4. Распределение векторов разориентировок на границах зерен НМКструктуры по направлению в стандартном стереографическом треугольнике (а) и в лабораторной системе координат (б). (В лабораторной системе координат пунктиром показаны плоскости сдвига при РКУП).

## ГЛАВА 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НМК МЕТАЛЛАХ

### 2.0 Аннотация

В главе 2 представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований эволюции структуры при отжиге НМК металлов, полученных методом РКУП. Описаны модели процесса рекристаллизации, позволяющие рассчитывать температуру начала рекристаллизации и параметры зеренной структуры при аномальном росте зерен в микрокристаллических металлах.

### 2.1 Введение

Экспериментальные исследования [2.1.1-2.1.5] НМК металлов, полученных методами ИПД, и, в первую очередь, РКУП [2.1.6], позволили установить ряд специфических особенностей в протекании процессов рекристаллизации в этих материалах.

Во-первых, это снижение температуры начала рекристаллизации (ТНР) на  $0.1 \div 0.2 T_m$  [2.1.1-2.1.5], по сравнению с обычными металлами [2.1.7]. Необходимо отметить, также, что при изучении зависимости ТНР от степени деформации в НМК металлах был обнаружен неожиданный эффект: при повышении степени деформации ТНР сначала, как обычно, понижалась, а затем, при достижении определенной степени деформации, наблюдалось повышение ТНР [2.1.2, 2.1.3, 2.1.8]. Аналогичные эффекты наблюдались в металлах, полученных методом кручения под квазигидростатическим давлением (ККГД) и прокаткой. Так, в частности, в НМК  $\alpha$ -Fe наблюдалось замедление скорости рекристаллизации при увеличении степени деформации [2.1.4].

Во-вторых, это необычный характер роста зерен в НМК металлах при их отжиге [2.1.2, 2.1.3]. Экспериментальные исследования показали, что процесс рекристаллизации в НМК меди имеет двухстадийный характер [2.1.1-2.1.3]. На первой стадии, при температурах близких к ТНР, наблюдается аномальный рост зерен: на фоне стабильной НМК матрицы с размером зерна  $\sim 0.2$  мкм начинают расти отдельные зерна достигающие размера  $\sim 1 \div 5$  мкм, на порядок превышающего средний размер зерен матрицы [2.1.1-2.1.3]. Объемная доля таких зерен растет по экспоненциальному закону. По мере того, как аномально крупные зерна охватывают весь объем материала, аномальный рост сменяется обычной собирательной рекристаллизацией [2.1.2, 2.1.3].

Описанные выше особенности протекания процесса рекристаллизации в НМК металлах, полученных методами ИПД, не могут быть описаны в рамках традиционных

моделей [2.1.7] и для их объяснения необходимые новые подходы, учитывающие специфику структуры микрокристаллических металлов, полученных методом РКУП.

Целью настоящей главы является описание результатов экспериментальных исследований термической стабильности структуры НМК-РКУП металлов и разработка моделей, проясняющих картину рекристаллизации в микрокристаллических металлах.

## **2.2 Материалы и методика проведения эксперимента**

В качестве объектов исследования были выбраны медь М1 и никель НП-1. Образцы размерами  $14 \times 14 \times 165$  мм<sup>3</sup> меди и никеля с зерном исходного размера  $30 \div 50$  мкм, были подвергнуты пластическому деформированию по технологии РКУП с числом циклов  $N=4, 8, 12$  и  $16$ . Предварительно образцы были подвергнуты отжигу при температуре  $0.9T_m$  (30 минут) в вакууме.

РКУП осуществлялось в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов  $2\Phi=\pi/2$ . Заготовка на каждом цикле поворачивается на угол  $\pi/2$  вокруг своей продольной оси. Скорость деформирования составляла  $0.4$  мм/с. Скорость деформации не превышала  $1 \text{ с}^{-1}$  [2.1.6].

После РКУП образцы разрезались и отжигались при температурах в интервале  $373 \div 773$  К с длительностью выдержек от 5 мин. до 10 часов. Отжиги образцов проводились в воздушной печи. Температура отжига выдерживалась с точностью  $2 \div 3$  К. Охлаждение образцов проводилось в воде. Длительность отжига контролировалась с точностью  $\pm 10$  с.

Для структурных исследований использовались методы оптической (ОМ), атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Структурные исследования методом ПЭМ были выполнены на просвечивающих электронных микроскопах JEM 2000EX и JMX200CX при ускоряющих напряжениях 200 и 120 кВ, соответственно. Фольги для электронномикроскопических исследований готовились стандартными методами на приборе для струйной электрополировки.

Для оптической микроскопии (оптический микроскоп NEOFOT-32) и атомно-силовой микроскопии (универсальный воздушный атомно-силовой микроскоп «Assigex-2100», контактный режим) поверхность образцов готовилась по методике [2.2.1].

## 2.3 Описание экспериментальных результатов

### 2.3.1 Структура НМК металла в состоянии после РКУ-прессования

На рис. 2.3.1 приведены изображения структуры НМК металлов в состоянии после РКУП с различной степенью деформации. Из представленных рисунков видно, что РКУП приводит к формированию однородной зеренной микроструктуры. После 12 циклов РКУП в металле формируется зеренная структура со средним размером зерна  $\sim 0.2 \div 0.3$  мкм. Средний размер фрагментов после 4 и 8 циклов РКУП Cu составляет 0.2 мкм, а после N=16 циклов средний размер зерна составляет 0.16 мкм.

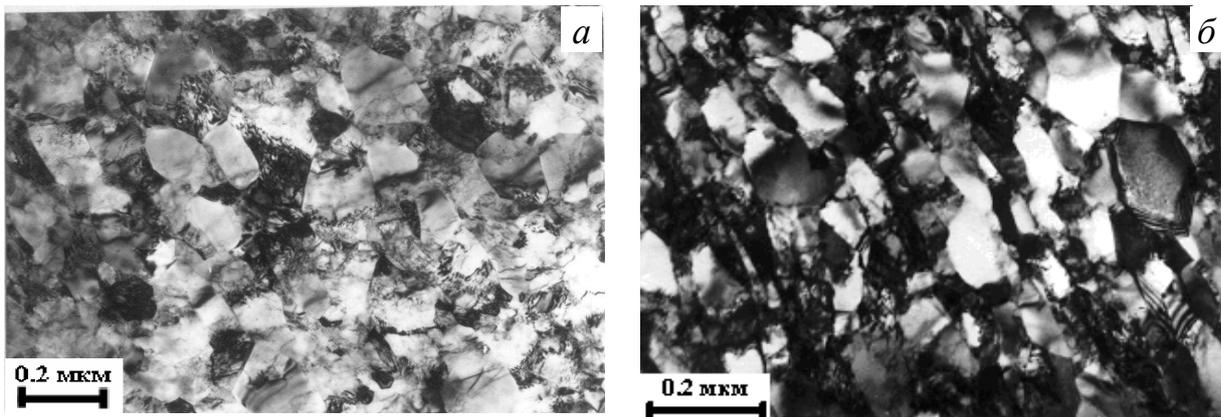


Рисунок 2.3.1. Структура НМК меди М1 (а) и никеля НП-1 (б) в состоянии после РКУП с различной степенью деформации (числом циклов РКУП): а – N=16; б – N=8.

### 2.3.2 Зависимость среднего размера зерна от времени и температуры отжига

На рис. 2.3.2 представлены экспериментальные зависимости среднего размера зерна от времени и температуры отжига НМК Cu, подвергнутой различной деформации. На рис. 2.3.2а, в представлены зависимости среднего размера зерна от времени и температуры отжига НМК Cu, подвергнутой 12 циклам РКУП. На рис. 2.3.2б, г представлены аналогичные зависимости для НМК Cu (N=16).

Из рис. 2.3.2а, б видно, что зависимость среднего размера зерна от температуры отжига имеет трехстадийный характер. На первой стадии в интервале температур  $293 \div 423$  К размер зерна НМК меди (N=16) не изменяется. На второй стадии при  $T > T_1 \sim 423$  К (N=16)  $\div 453$  К (N=12) наблюдается интенсивный рост зерен, и далее на третьей стадии при  $T > T_2 \sim 453$  К (N=16)  $\div 553$  К (N=12) при указанных временах отжига наблюдается более медленный рост зерен НМК меди.

В табл. 2.3.1 приведены значения температур  $T_1$  и  $T_2$  для НМК Cu ( $N=8$ ) и НМК Ni ( $N=8$ ) для различных времен изотермического отжига, а в табл. 2.3.2 приведены значения температур начала ( $T_1$ ) и окончания ( $T_2$ ) процесса рекристаллизации в НМК меди, подвергнутой различной деформации.

Интересно отметить, что размер рекристаллизованного зерна (523 К, 5 ч) зависит от числа циклов РКУП. При увеличении  $N$  от 4 до 12 средний размер рекристаллизованных зерен уменьшается от 4.5 до 1.3 мкм. При  $N=16$  средний размер рекристаллизованного зерна составляет 1.5 мкм.

### 2.3.3 Зависимость среднего размера фрагментов от температуры и скорости нагрева

График зависимости среднего размера фрагмента в НМК никеле ( $N=8$ ) от температуры при различных скоростях нагрева  $V_n$  приведен на рис. 2.3.3. Из рисунка видно, что при  $V_n^I=1$  К/с и при  $V_n^{II}=100$  К/с кривые  $\bar{d}(T)$  имеют трехстадийный характер. На первой стадии ( $T < T_1$ ) роста фрагментов не наблюдается. На второй стадии ( $T_1 < T < T_2$ ) наблюдается интенсивный рост фрагментов. На третьей стадии ( $T > T_2$ ) зависимость  $\bar{d}(T)$  становится более полой. Как видно из рис. 2.3.3 температура начала интенсивного роста фрагментов  $T_1$  зависит от скорости нагрева и составляет для  $V_n^I=1$  К/с величину 573 К, а для  $V_n^{II}=100$  К/с величину 623 К. Скорость роста при разных скоростях нагрева также отличается весьма заметно. При  $V_n^I=1$  К/с средняя скорость роста фрагментов на второй стадии составляет  $1.0 \cdot 10^{-6}$  см/с, а при  $V_n^{II}=100$  К/с скорость их роста составляет  $1.4 \cdot 10^{-4}$  см/с.

Таблица 2.3.1 Экспериментальные значения температуры начала  $T_1$  и окончания  $T_2$  аномального роста зерен в НМК меди и никеле

Материал		Cu ( $N=8$ )		Ni ( $N=8$ )	
Время отжига		1 час	5 часов	1 час	5 часов
Температура					
$T_1$	К	393	373	523	473
	$T_1/T_m$	0.29	0.28	0.30	0.27
$T_2$	К	443	423	573	553
	$T_2/T_m$	0.33	0.31	0.33	0.32

Таблица 2.3.2 Значения характерных температур  $T_1$  и  $T_2$  для НМК меди, подвергнутой различной степени РКУ-деформации, при 1-часовых отжигах

Температура \ Деформация		Деформация			
		N=4	N=8	N=12	N=16
$T_1$	К	383	393	453	423
	$T_1/T_m$	0.28	0.29	0.33	0.31
$T_2$	К	433	443	553	453
	$T_2/T_m$	0.32	0.33	0.41	0.33

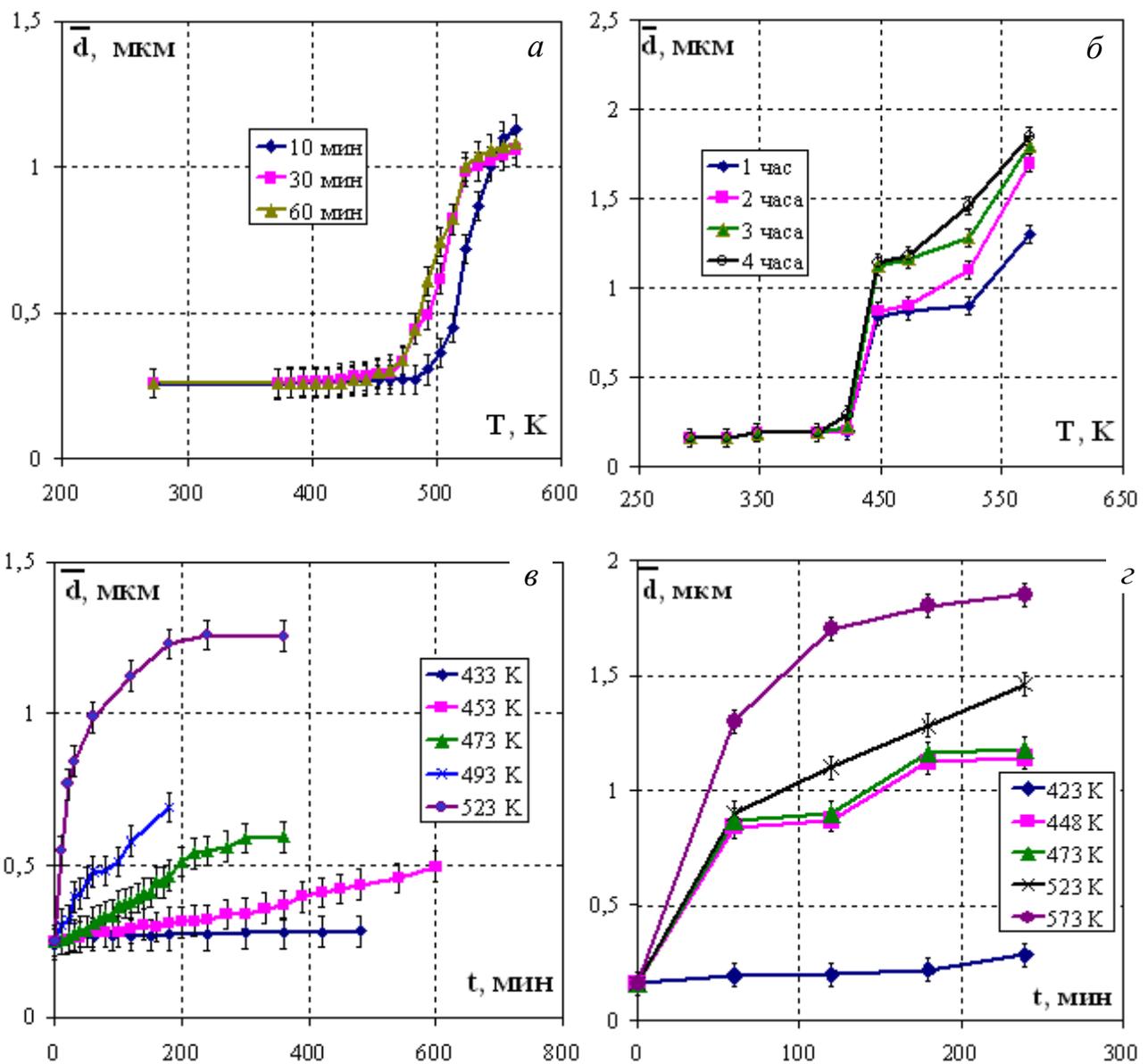


Рисунок 2.3.2 Зависимости среднего размера зерна от температуры (а, б) и времени (в, г) изотермического отжига НМК меди М1, подвергнутой 12 (а, в) и 16 (б, г) циклам РКУ-прессования

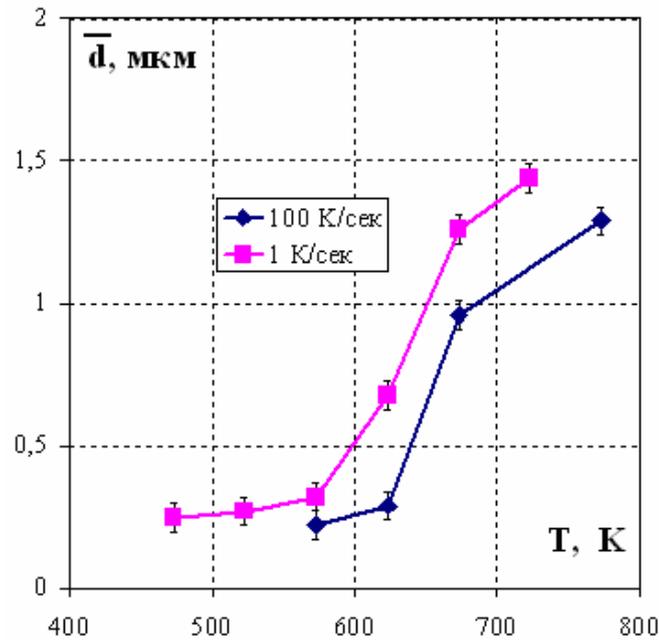


Рисунок 2.3.3 Зависимость среднего размера фрагмента никеля (N=8) от температуры при различных скоростях нагрева

#### 2.3.4 Эффект аномального роста зерен

Детальные исследования структуры, формирующейся при отжигах, проведенных при температурах 423÷673 К показывают, что в интервале температур отжига  $T_1 < T < T_2$  в НМК меди М1 (N=12, 16) процесс рекристаллизации носит необычный характер – на фоне достаточно стабильной НМК матрицы со средним размером зерна  $\sim 0.2 \div 0.5$  мкм существенно укрупняются лишь отдельные зерна. Их размеры примерно в 5-10 раз превышают средний размер зерен матрицы. Относительная площадь, занимаемая такими зернами при  $T \geq T_1$ , составляет 10% и при дальнейшем увеличении температуры отжига продолжает возрастать. При увеличении температуры до  $T \approx T_2$  площадь рекристаллизованной структуры достигает 80%, и в дальнейшем процесс рекристаллизации осуществляется обычным образом.

В качестве примера аномального роста зерен на рис. 2.3.4 приведены изображения структур НМК Cu и Ni после 1-часовых отжигов в температурном интервале 412÷623 К. При увеличении температуры отжига до 473 К (Cu, N=16) происходит увеличение доли границ зерен с характерным полосчатым контрастом без изменения среднего размера зерна НМК меди. Отжиг при температуре 448÷453 К в течение 1 часа приводит к появлению аномально растущих зерен, объемная доля которых быстро растет с увеличением температуры отжига. После отжига 523 К (1 час) объемная доля крупных зерен составляет  $\sim 80\%$ .

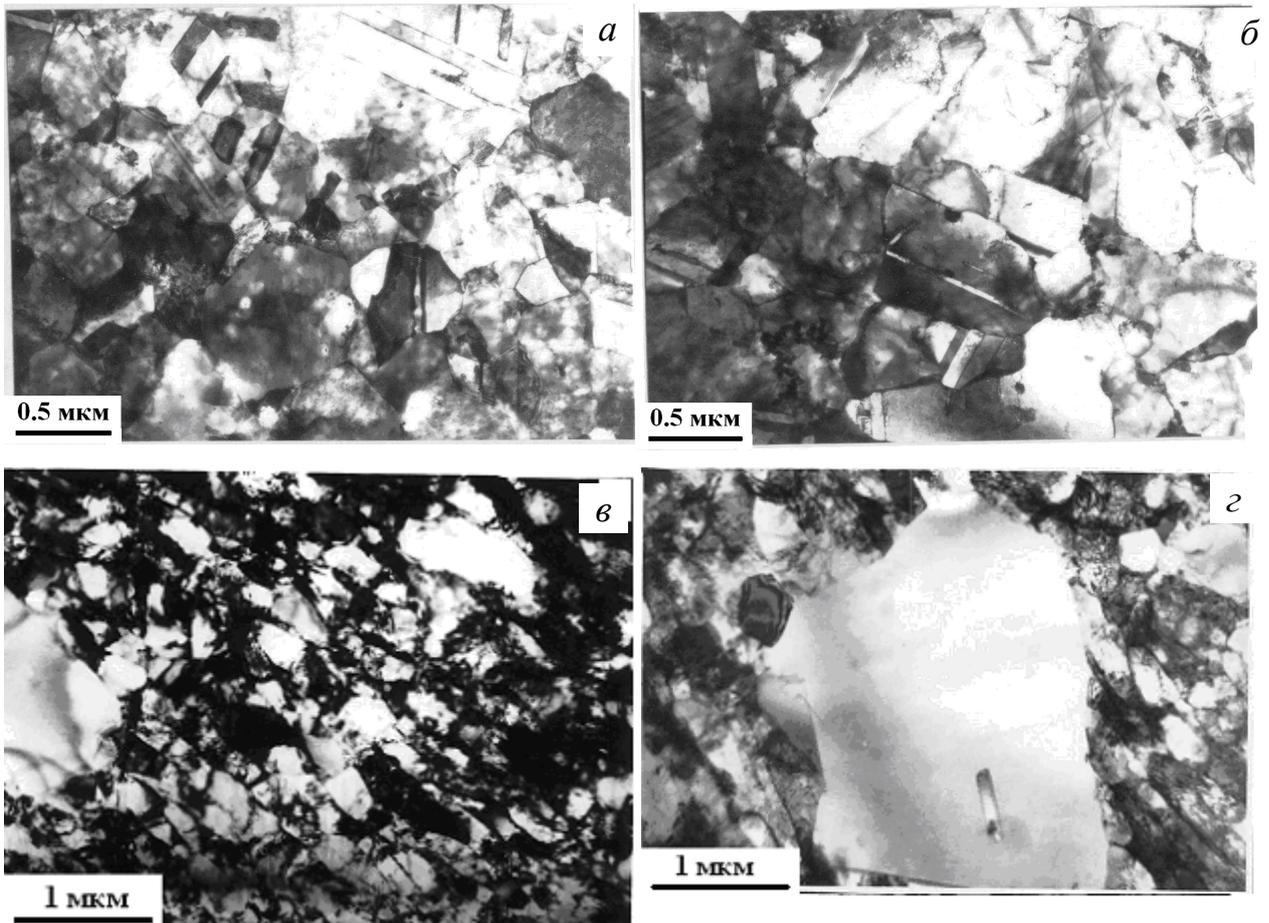


Рисунок 2.3.4 Микроструктура НМК меди (N=16) (а, б) после 1-часового отжига: а – 412 К, б – 523 К и микроструктура НМК никеля (в, г) (N=8) после 1-часового отжига: в – 548 К, г – 623 К

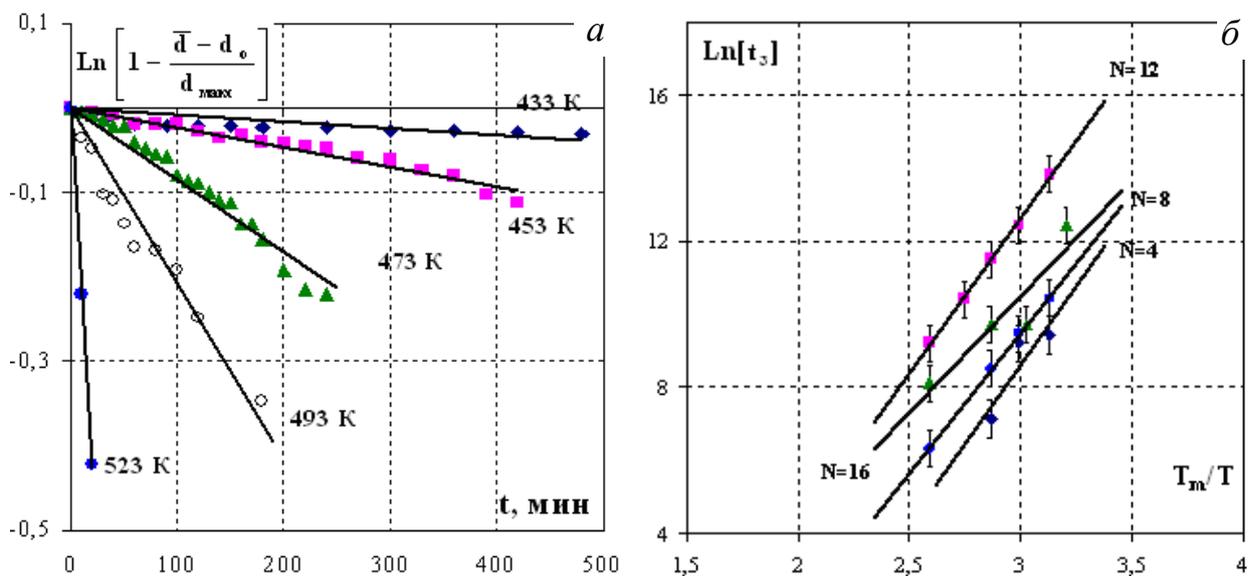


Рисунок 2.4.1 Зависимость среднего размера зерна от времени отжига НМК меди M1 (N=12) в полулогарифмических координатах на второй стадии отжига (а) и зависимости параметра  $t_3$  от температуры отжига НМК меди M1, подвергнутой 4, 8, 12 и 16 циклам РКУП (б)

## 2.4 Обобщение экспериментальных результатов

### 2.4.1 Зависимость температуры начала рекристаллизации от времени отжига

Анализ температурных зависимостей среднего размера зерна для НМК меди ( $N=8$  – табл. 2.4.1,  $N=12$  и  $N=16$  – рис. 2.3.2) показывает, что с увеличением времени отжига температура  $T_1$  уменьшается. Так, для НМК меди ( $N=16$ ) увеличение времени отжига от 1-го до 4х часов приводит к уменьшению температуры  $T_1$  от 423 до 398 К (рис. 2.3.2). В случае НМК меди ( $N=12$ ) увеличение времени отжига от 10 до 60 минут приводит к уменьшению температуры  $T_1$  на 40 К (от 493 до 453 К) (рис. 2.3.2). В случае НМК меди ( $N=8$ ) увеличение времени отжига приводит к уменьшению температуры рекристаллизации  $T_1$  от 393 до 373 К. Аналогичная картина наблюдается и в НМК Ni ( $N=8$ ) – увеличение времени отжига от 1 до 5 часов приводит к снижению  $T_1$  от 523 до 473 К.

Из представленных в табл. 2.4.1 данных по температуре рекристаллизации для НМК меди и НМК никеля ( $N=8$ ) видно, что температуры ее начала  $T_1$  и окончания  $T_2$  для НМК меди и никеля, выраженные в гомологических температурах  $T_1/T_m$  и  $T_2/T_m$  близки и составляют  $0.29 \div 0.30$  и  $0.33$  (для 1-часовых отжигов), и  $0.27 \div 0.28$  и  $0.31 \div 0.32$  (для 5-часовых отжигов), соответственно.

### 2.4.2 Аномальный рост зерен

Определим закон роста зерен  $\bar{d}(t, T)$  (т.е. зависимость среднего размера зерна  $\bar{d}$  от времени  $t$  и температуры  $T$  отжига) на второй стадии отжига при  $T_1 < T < T_2$ . Анализ экспериментальных зависимостей показывает, что зависимость среднего размера зерна от времени имеет экспоненциальный характер:

$$\bar{d}(t) = d_0 + d_{\text{макс}} [1 - \exp(-t/t_3)] \quad (2.4.1)$$

где  $t_3$  – характерное время протекания данного процесса,  $d_0$  – начальный размер зерна,  $d_{\text{макс}}$  – размер рекристаллизованного зерна. В этом нетрудно убедиться построив зависимости  $\ln[1 - (\bar{d} - d_0)/d_{\text{макс}}] - t$ , которые на второй стадии представляют собой прямые линии, характеризующиеся углом наклона  $\sim 1/t_3$ . На рис. 2.4.1а представлены данные зависимости для НМК меди ( $N=12$ ). Значения параметра  $t_3$  для различных температур отжига НМК меди ( $N=12, 16$ ) приведены в табл. 2.4.1. На рис. 2.4.1б представлены соответствующие температурные зависимости параметра  $t_3$  в координатах  $\ln[t_3] - T_m/T$  для НМК Cu, подвергнутой различной РКУ-деформации. Поскольку эти зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями, связь  $t_3$  и  $T$  можно представить в виде:

$$t_3 = t_3^0 \exp(Q_1/kT) \quad (2.4.2)$$

где  $t_3^0$  - предэкспоненциальная константа процесса,  $Q_1$  – энергия активации аномального роста.

Из представленных данных (рис. 2.4.1) видно, что при увеличении числа циклов РКУП от 4 до 12 угол наклона прямых  $\ln[t_3]-T_m/T$  в пределах ошибки остается постоянным, т.е. энергия активации  $Q_1$  аномального роста зерен практически не зависит от числа циклов РКУП ( $8.2 \pm 0.5 \text{ kT}_m$ ). При увеличении числа циклов до 16 наблюдается уменьшение энергии активации  $Q_1$  до  $6.4 \pm 0.5 \text{ kT}_m$ .

Таблица 2.4.1 Экспериментальные и теоретические значения характерного времени  $t_3$  при различных температурах отжига НМК меди, подвергнутой различной степени РКУ-деформации

Т <sub>отж</sub> , К	эксперимент	теоретические расчеты	
	$t_3^{\text{эксп}}$ , сек	$t_3^{\text{теор(макс)}}$ , сек	$t_3^{\text{теор(мин)}}$ , сек
НМК Cu (N=12)			
433	$1.0 \cdot 10^6$	$4.6 \cdot 10^7$	$6.9 \cdot 10^1$
453	$2.5 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^1$
473	$1.0 \cdot 10^5$	$3.2 \cdot 10^6$	$1.7 \cdot 10^1$
493	$3.3 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^6$	$9.5 \cdot 10^0$
523	$1.0 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^0$
НМК Cu (N=16)			
243	$2.5 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^7$	$2.6 \cdot 10^1$
448	$1.7 \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^1$
473	$1.6 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^0$
523	$3.3 \cdot 10^3$	$5.8 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^0$

## 2.5 Подходы к описанию процесса рекристаллизации в НМК металлах

### 2.5.1 Зеренная структура металла после РКУП. Модель зародыша рекристаллизации

Как было показано в [2.1.7, 2.5.1, 2.5.2], после некоторой критической степени деформации в объеме металла формируется зеренная структура с большеугловыми разориентировками границ зерен. С точки зрения формальной теории рекристаллизации,

это означает, что процесс формирования новых зерен произошел на стадии деформации и при нагреве поведение структуры определяется поведением сформированных зародышей – в соответствии с традиционным определением – областей хорошего материала, окруженных большеугловыми границами.

Вопрос о числе образовавшихся зародышей рекристаллизации  $N$  и его зависимости от степени предварительной деформации  $\varepsilon$  в настоящее время еще далек от своего решения. Однако для определения основных параметров ТНР можно ограничиться приближенным рассмотрением зависимости  $N(\varepsilon)$ . Предположим, что число зародышей рекристаллизации  $N(\varepsilon)$  пропорционально доле охваченного фрагментацией объема  $\chi(\varepsilon)$ . Предположим, что зависимость  $\chi(\varepsilon)$  для всех материалов имеет вид, показанный на рис. 2.5.1 [2.5.2]. Выделим на зависимости  $N(\varepsilon) \sim \chi(\varepsilon)$  три участка. При малых докритических деформациях ( $\varepsilon < \varepsilon_1$ ),  $N(\varepsilon) \sim 0$  и структура при нагреве после деформации не рекристаллизуется. При «средних» деформациях ( $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ ) в структуре возникают отдельные зародыши рекристаллизации, причем, их число тем выше, чем выше степень деформации. При «больших» пластических деформациях ( $\varepsilon > \varepsilon_2$ ) образуется непрерывная сетка большеугловых границ и все фрагменты фрагментированной структуры представляют собой зерна, границы которых наполнены дефектами. В этом случае ( $\varepsilon > \varepsilon_2$ ) все фрагменты оказываются зародышами рекристаллизации.

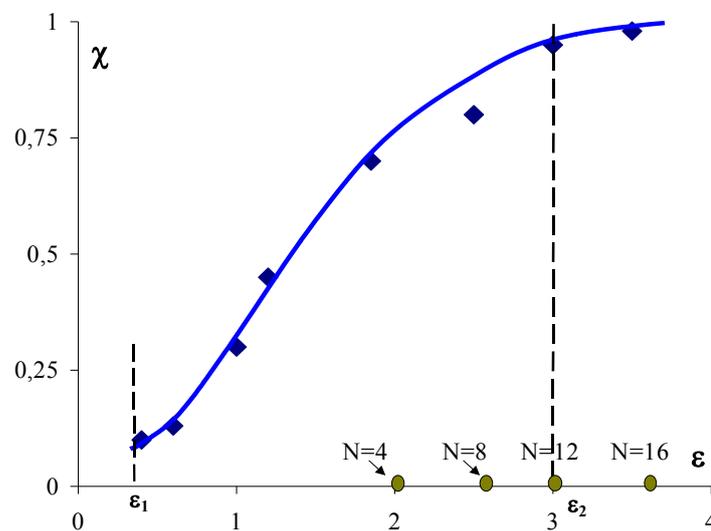


Рисунок 2.5.1 Зависимость доли ( $\chi$ ) охваченного фрагментацией объема от истинной логарифмической деформации  $\varepsilon$  [2.5.2] (◆) и предполагаемая зависимость относительного числа зародышей рекристаллизации от деформации  $N(\varepsilon)$  (—). На оси  $\varepsilon$  показаны точки, соответствующие 4, 8, 12 и 16 циклам РКУ деформации [2.1.6], а также критические деформации

$\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$

При описании рекристаллизации в такой структуре необходимо ответить на два вопроса: во-первых, с чем связано наличие инкубационного периода рекристаллизации? (если зародыш полностью сформирован во время предварительной деформации - почему миграционное движение его границ не начинается сразу) и во-вторых, почему возникший зародыш не «схлопывается» под действием сил поверхностного натяжения границ (еще во время инкубационного периода, т.е. до того, как он начнет двигаться под действием обычных сил первичной рекристаллизации). По нашему мнению, указанные вопросы могут быть легко решены, если изменить традиционное определение «зародыша» рекристаллизации. Классическое определение зародыша как области «хорошего материала», окруженной большеугловыми границами - следует дополнить некоторым уточнением - окруженной неравновесными границами, т.е. границами содержащими внесенные при деформации дефекты. В этом случае поведение зародыша определяется поведением дефектов, формирующихся на его границах при предварительной деформации.

#### 2.5.2 Диффузионные свойства неравновесных границ зерен

Как было показано в [2.5.3-2.5.6], в процессе взаимодействия внутриверного решеточного скольжения с границами зерен на границах формируется дефектный слой, который в общем случае может быть описан как система дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН), характеризующаяся плотностью ДОН ( $\rho_b$ ) и продуктов их делокализации, характеризующихся плотностью скользящих ( $w_t$ ) и сидячих ( $w_n$ ) компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций. Уравнения, описывающие кинетику накопления этих дефектов при деформации подробно описаны в [2.5.3-2.5.6]. При нагреве, в отсутствие деформации, накопленные в границах дефекты диффузионно «покидают» границу, аннигилируя с дефектами противоположного знака, накапливающимися на других границах [2.5.4-2.5.6].

Кинетические уравнения, описывающие изменение плотности дефектов в границах имеют в этом случае достаточно простой вид:

$$\dot{\rho}_b = -\rho_b/t_1, \quad t_1^{-1} = \rho_b^3 (\delta D_b^*/A_0)(G\Omega/kT) \quad (2.5.1)$$

$$\dot{w}_t = -w_t/t_2, \quad t_2^{-1} = C_1 w_t (\delta D_b^*/d_*^2 \Delta b_t)(G\Omega/kT) \quad (2.5.2)$$

$$\dot{w}_n = -w_n/t_3, \quad t_3^{-1} = (\delta D_b^*/A_0 d_*^3)(G\Omega/kT) \quad (2.5.3)$$

где  $d_*$  - масштаб диффузионного аккомодационного массопереноса;  $A_0$ ,  $C_1$  – константы.

Расшифровка обозначений и численные значения параметров, используемых при расчетах, приведены в табл. 2.5.1.

Как видно из представленных уравнений скорость диффузионного ухода дефектов из границ зерен контролируется кинетикой диффузии по неравновесным границам зерен. В соответствии с [2.5.3, 2.5.7], величина энергии активации ( $Q_b^*$ ) и коэффициента зернограничной диффузии в неравновесной границе ( $D_b^*$ ) зависит от плотности внесенных в границу дефектов: плотности ДОН  $\rho_b$  и плотности скользящих компонент  $w_t$ . Выражение для  $Q_b^*$  имеет вид:

$$Q_b^* = A_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha} - 1 \right) + A_2 \left[ \left( \frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right] + Q_L \quad (2.5.4)$$

При малых  $\Delta\alpha$  выражение для коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен может быть представлено в виде

$$D_b^* = D_b \exp(\Delta\alpha/\alpha_b) \quad (2.5.5)$$

где  $\Delta\alpha$  - избыточный свободный объем, связанный с внесенными в границы зерен дефектами

$$\Delta\alpha = w^\Sigma / w_o = (\rho_b \Delta b + w_t) / w_o \quad (2.5.6)$$

где  $w_o \sim 0.1$  [2.5.3], а величина  $\alpha_b$  определяется по формуле [2.5.3]:

$$\alpha_b^{-1} = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left[ \frac{A_1}{kT} - \frac{B_1}{k} + \frac{1}{2} \left( \frac{A_2}{kT} - \frac{B_2}{k} \right) \left( \frac{\alpha}{\alpha^*} \right)^{1/2} \right] \quad (2.5.7)$$

Здесь  $A_1 = \lambda \rho b^2 \delta / 2 + \gamma_{S/L}^0 b^2 - \gamma_0 b^2 / 2$ ;  $A_2 = 2\gamma_{S/L}^0 b^2$ ,  $B_1 = \lambda \rho b^2 \delta / 2 + S_{S/L} b^2$ ,  $B_2 = 2S_{S/L} b^2$ .

Расшифровка условных обозначений и значения параметров приведены в табл. 2.5.1.

### 2.5.3 Температура начала рекристаллизации

В основе модели лежит предположение о том, что начало движения границ зародыша - начало рекристаллизации - становится возможным при снижении плотности избыточных дефектов в границах до некоторой пороговой величины  $w^*$ , при которой подвижность границ становится близкой к подвижности чистой (бездефектной) границы ( $M_b$ ). Уменьшение плотности дефектов от  $w_o$  до  $w^*$  контролируется диффузией в неравновесных границах зародыша рекристаллизации.

Кинетические уравнения, описывающие изменение плотности дефектов в границах, описаны выше (см. (2.5.1)-(2.5.3)).

Таблица 2.5.1 Значения параметров, используемых при расчетах

Параметр	Обозн.	Величина [2.6.5, 2.6.6]				
		Ni	Cu	Fe	Mo	Al
Энергия активации самодиффузии в расплаве	$Q_L/kT_m$	3.3	3.6	3.65	5.6	3.4
Энергия активации самодиффузии в равновесных границах зерен	$Q_b/kT_m$	9	9.2	11.6	15.7	10.8
Предэксп. множитель коэффициента зернограницной диффузии ( $10^{15} \cdot \text{м}^3/\text{с}$ )	$\delta D_{b0}$	3.5	5.0	1.1	$55 \cdot 10^{-3}$	75
Предэксп. множитель коэффициента диффузии в расплаве ( $\text{см}^2/\text{с}$ )	$D_{L0}$	$8 \cdot 10^{-4}$				
Вектор Бюргерса ( $\text{м} \cdot 10^{10}$ )	b	2.49	2.56	2.48	2.73	2.86
Ширина границы	$\delta$	2b				
Атомный объем ( $\text{м}^3 \cdot 10^{29}$ )	$\Omega$	1.09	1.18	1.18	1.53	1.21
Температура плавления (К)	$T_m$	1726	1356	1808	2895	934
Модуль сдвига (ГПа)	G	79	42	78	120	25
Исходная мощность стыковых дисклинаций	$\omega_0$	$2 \cdot 10^{-2}$				
Критическая мощность стыковых дисклинаций	$\omega^*$	$10^{-3}$				
Относительный свободный объем	$\alpha$	0.35				
Критический свободный объем	$\alpha^*$	0.5				
Избыточный свободный объем границы	$\Delta\alpha$	0.02; 0.1				
Удельная теплота плавления	$\lambda$	$\lambda \rho b^3 = 1.5 kT_m$				
Плотность	$\rho$					
Энтальпия поверхности жидкость-кристалл	$\gamma_{S/L}^0$	$\gamma_{S/L}^0 b^2 = 1 kT_m$				
Энтропия поверхности жидкость-кристалл	$S_{S/L}$	$S_{S/L} b^2 = 0.8k$				
Свободная энергия S-фазы границы	$\gamma_0$	$\gamma_0 b^2 = 1.4 kT_m$				
Численные параметры	$A_0$	10.0				
	$C_1$	50.0				

В общем случае подвижность границ, содержащих дефекты, определяется выражением:

$$M^{-1} = M_b^{-1} + M_\omega^{-1} + M_\rho^{-1} \quad (2.5.8)$$

Здесь  $M_b$  - подвижность границ зерен, не содержащих дефекты,  $M_\omega$  - подвижность дисклиний, возникающих в стыках зерен в результате сложения дополнительных разворотов границ, обусловленных сидячими компонентами делокализованных дислокаций,  $M_\rho$  - подвижность ДОН [2.5.4-2.5.6]:

$$M_b = D_b^* \delta b / kT; \quad M_\omega = M_b (b/\bar{d})^2 / \omega^2; \quad M_\rho = M_b (\rho_b \Delta b)^{-1} (b/\bar{d}) \quad (2.5.9)$$

где  $\omega$  - мощность дисклинационного диполя,  $\bar{d}$  - средний размер зерна.

Сравнивая выражения для подвижностей нетрудно убедиться, что наименьшей подвижностью обладают стыковые дисклинации ( $M_\omega$ ) и именно их поведение главным образом контролирует скорость миграции границ зерен.

В качестве критерия начала движения границ зародыша назначено условие  $M_b = M_\omega$ , соответствующее снижению мощности дефектов до такого уровня, при котором подвижность дефектов становится равной подвижности бездефектной границы. Приравняв  $M_b$  и  $M_\omega$ , с учетом (2.4.11), получим  $\omega^* \sim b/\bar{d}$ .

Кинетика снижения мощности стыковых дисклиний описывается выражением (2.5.3). Интегрируя это выражение, получим зависимость  $\omega(t)$  в виде:

$$\omega(t) = \omega_0 \exp(-t/t_3) \quad (2.5.10)$$

где  $\omega_0$  - исходная мощность стыковых дисклиний (до начала нагрева), зависящая от величины предварительной деформации.

Приравняв значения  $\omega^*$  и  $\omega(t)$  и подставляя выражение (2.5.3) для  $t_3$ , определим время  $t_R$ , после истечения которого граница может начать мигрировать:

$$t_R = t_3 \ln \left( \frac{\omega_0}{\omega^*} \right) = \left[ \left( \frac{G\Omega}{kT} \right) \left( \frac{\delta D_{b0}^* \exp(-Q_b^*/kT)}{d_*^3} \right) \frac{1}{A_0} \right]^{-1} \ln \left( \frac{\omega_0}{\omega^*} \right) \quad (2.5.11)$$

Это время может быть интерпретировано как время «инкубационного периода» до начала рекристаллизации. Как видно из полученного выражения время  $t_R$  экспоненциально зависит от температуры отжига. Величина  $d_*$  характеризует путь диффузионного массопереноса при диффузионной аккомодации стыковых дисклиний.

Назначив конкретную величину  $t_R = t^*$  - время выдержки, из соотношения (2.5.11) нетрудно определить температуру начала рекристаллизации:

$$T_1 = Q_b^* / k \ln \left( \frac{D_{b0}^* \delta}{d_*^3} \left( \frac{G\Omega}{kT} \right) \frac{t^*}{A_0} \ln \frac{\omega_0}{\omega^*} \right) \quad (2.5.12)$$

Таблица 2.5.2 Экспериментальные и теоретические значения температуры начала рекристаллизации в НМК металлах

Металл	Источник	Режим		Эксперимент			Расчеты		
		деформация	термообработка	$T_1^{\text{эксп}}$	$T_1^{\text{эксп}}/T_m$	$d_0$ , мкм	$d^*$ , мкм	$T_1^{\text{мин}}/T_m$	$T_1^{\text{макс}}/T_m$
Ni НП-1	наст. работа	РКУП (293 К, N=8)	отжиг 1 ч.	523 К	0.303	0.30	0.30	0.261	0.326
			отжиг 5 ч	473 К	0.274			0.246	0.308
			нагрев 1 К/с	573 К	0.332			0.286	0.358
			нагрев 100 К/с	623 К	0.361			0.348	0.435
Cu M1	наст. работа	РКУП (293 К, N=4)	отжиг 1 ч.	383 К	0.282	0.20	0.20	0.232	0.324
Cu M1	наст. работа	РКУП (293 К, N=8)	отжиг 1 ч.	393 К	0.290	0.20	0.20	0.232	0.324
			отжиг 5 ч	373 К	0.275			0.217	0.307
Cu M1	наст. работа	РКУП (293 К, N=12)	отжиг 10 мин	473 К	0.349	0.25	0.75	0.261	0.353
			отжиг 0.5 ч	473 К	0.349			0.247	0.34
			отжиг 1 ч	453 К	0.334			0.239	0.332
Cu M1	наст. работа	РКУП (293 К, N=16)	отжиг 1 ч	423 К	0.312	0.16	0.48	0.225	0.317
			отжиг 4 ч	398 К	0.294			0.213	0.303
$\alpha$ -Fe	[5.19]	РКУП (773 К)	отжиг 1 ч	773 К	0.428	1.0	1.0	0.421	0.566
		РКУП+КГД (1.5 ГПа)		723 К	0.399	0.40	1.2	0.385	0.518
Cu M1	[5.23]	РКУП (293 К, N=12)	нагрев 0.1 К/мин + отжиг 2 ч.	443 К	0.327	0.30	0.90	0.301	0.408
Al	[5.23]	РКУП (293 К, N=12)	нагрев 0.5 К/мин + отжиг 2 ч.	493 К	0.528	0.8±0.9	2.7	0.419	0.568

$\alpha$ -Fe	[5.23]	РКУП (623 К, N=8)	нагрев 0.5 К/мин + отжиг 2 ч.	623 К	0.345	0.75	0.75	0.355	0.481
Cu M1	[5.24]	РКУП (293 К, N=16)	отжиг 1 ч	423 К	0.312	0.16	0.48	0.225	0.317
Cu M1	[5.25]	РКУП (293 К)	отжиг 3 мин	463 К	0.341	0.30	0.90	0.364	0.529
			отжиг 0.5 ч					0.326	0.474
Ni	[5.26]	РКУП (293 К)	отжиг 1 ч	473 К	0.274	0.26	0.78	0.307	0.417

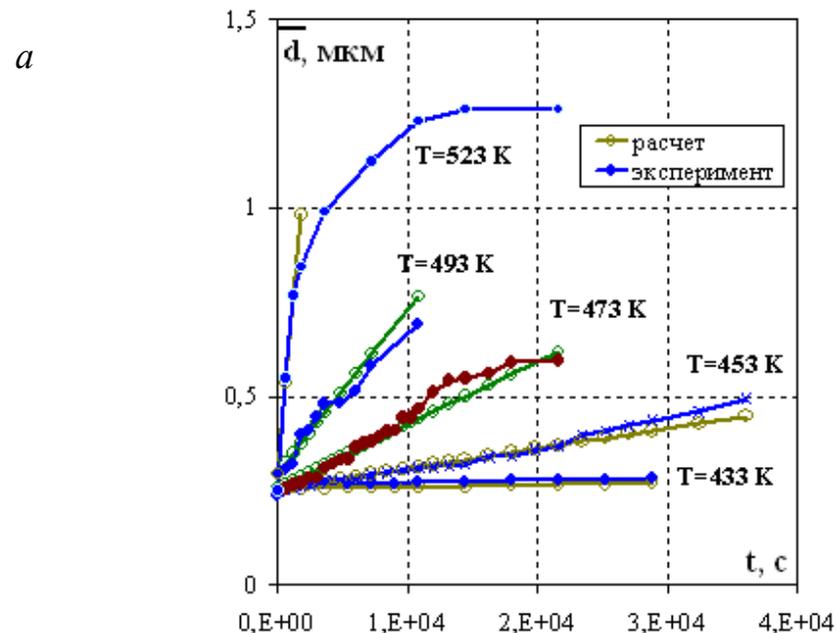
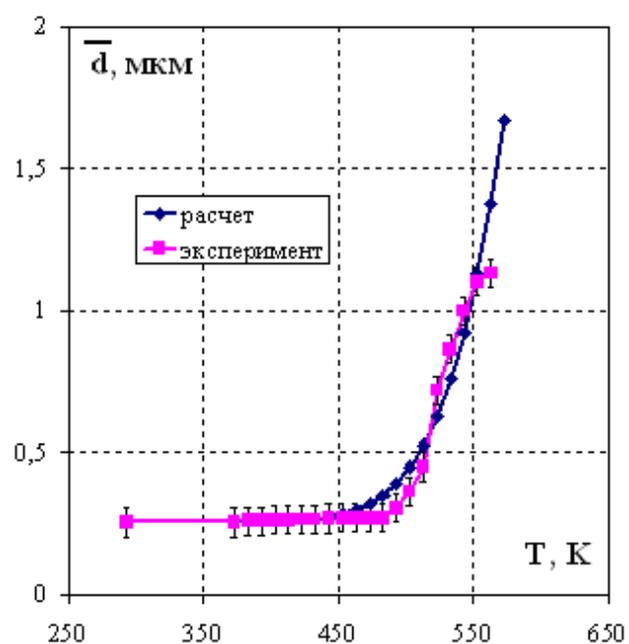


Рисунок 2.5.2 Результаты численного моделирования процесса аномального роста в НМК меди M1 (N=12): а – экспериментальная и расчетная зависимость среднего размера зерна от температуры 10-минутного отжига; б – экспериментальные и расчетные зависимости среднего размера зерна от времени изотермического отжига при различных температурах

#### 2.5.4 Аномальный рост зерен

##### *Описание модели роста зерен*

В качестве первой отправной точки при построении модели возьмем указанный выше экспериментальный факт, на который ранее не обращали достаточного внимания - наличие в структуре зерен двух резко отличающихся размеров  $d_0$  и  $d_{\text{макс}}$ . В такой структуре средний размер зерна  $\bar{d}$  связан с размерами мелких  $d_0$  и крупных зерен  $d_{\text{макс}}$  соотношением:

$$\bar{d} = fd_0 + (1 - f)d_{\text{макс}} \quad (2.5.13)$$

где  $f$  - объемная доля мелких зерен в структуре. Из выражения (2.5.13) следует, что характер изменения во времени среднего размера зерен определяется не только кинетикой изменения размеров зерен  $d_0(t)$  и  $d_{\text{макс}}(t)$ , но и характером изменения объемной доли  $f$ . Сравнивая первое и второе слагаемые в выражении (2.5.13), нетрудно определить критическую объемную долю зерен  $f^*$ , при которой второе слагаемое начинает играть доминирующую роль:

$$f^* = d_{\text{макс}} / (d_0 + d_{\text{макс}}) \quad (2.5.14)$$

При  $f \gg f^*$  выполняется равенство  $\bar{d} \sim fd_0$ ; при  $f \ll f^*$  выражение для  $\bar{d}$  имеет вид:  
 $\bar{d} = (1 - f)d_{\text{макс}}$ .

В качестве второй отправной точки используем тот экспериментальный факт, что размер крупных зерен в несколько раз выше, чем размер мелких  $d_{\text{макс}} > d_0$  ( $d_{\text{макс}} \approx 10d_0$ ). В этом случае, в соответствии с (2.5.14), уже при  $f < 0.8$  определяющую роль в поведении величины  $\bar{d}(t)$  будет играть второе слагаемое и выражение для среднего размера зерна материала (2.5.13) примет вид:

$$\bar{d} = (1 - f)d_{\text{макс}} \quad (2.5.15)$$

Для определения зависимости размера зерна  $\bar{d}$  от времени  $t$  определим зависимости  $f(t)$  и  $d_{\text{макс}}(t)$ .

##### *а. Зависимость объемной доли мелких зерен от времени $f(t)$*

При описании процесса собирательной рекристаллизации предполагается, что миграция каждой из границ, образующих ансамбль зерен, начинается сразу же, как только образец оказывается помещенным в соответствующие температурные условия. При этом предполагается, что все границы зерен имеют одинаковую подвижность. Принципиально иная ситуация имеет место в НМК материалах. Как было показано выше, миграция границ в

НМК металлах при достижении необходимой температуры не может начаться немедленно, т.к. распределенные в границах дефекты, накопленные в процессе ИПД, препятствуют ее движению. Миграция становится возможной только после существенного снижения мощности дефектов в границах в результате развития процессов возврата, т.е. после истечения некоторого времени  $t_3$ .

В работах [2.5.4-2.5.6] было показано, что основным типом дефектов, препятствующих движению границ зерен, являются стыковые дисклинации. Кинетика снижения мощности этих дефектов при изотермическом отжиге определяется выражением (2.5.3). При уменьшении мощности стыковой дисклинации от начального значения  $\omega_0$  до величины  $\omega^* = b/\bar{d}$  она перестает влиять на подвижность границ, и граница приобретает способность мигрировать [2.5.4-2.5.6].

В металле после 12 циклов РКУП каждое мелкое зерно представляет собой зародыш рекристаллизации. Однако описанный процесс «освобождения границ» от дефектов на разных границах (в разных зернах) протекает, очевидно, по разному: с разной скоростью, за разное время. Разброс значений  $t_3$  на разных границах обусловлен разбросом значений  $\omega_0$ ,  $D_b^*$ ,  $d_0$ , а также разбросом  $\omega^*$ . Вводя предположения о характере распределения указанных параметров в ансамбле границ зерен, нетрудно найти и функцию распределения значений  $t_3$  и далее определить зависимость числа способных мигрировать границ (т.е. границ, для которых выполняется соотношение  $\omega < \omega^*$ ) от времени. Точное решение этой задачи выходит за рамки настоящей работы. Для целей предварительного анализа ограничимся элементарным рассмотрением.

Предположим, что характер изменения  $\omega(t)$  для всех границ одинаков, т.е.  $t_3 = \text{const}$ , и предположим, что значения  $\omega_0$  в ансамбле границ распределены равномерно (от 0 до  $\omega_{\text{макс}}$ ). Тогда, в силу экспоненциального характера зависимости  $\omega(t) = \omega_0 \exp(-t/t_3)$  (см. (2.5.10)), число границ, способных мигрировать, будет также экспоненциально меняться во времени. Если предположить, что объемная доля мелких зерен, способных к росту, пропорциональна числу границ, способных мигрировать, то величина  $f(t)$  может быть представлена в виде

$$f(t) = f_0 \exp(-t/t_3), \quad (2.5.16)$$

где  $f_0$  находится из условия нормировки ( $\int_0^{\infty} f(t) dt = 1$ ) и равно единице.

Таким образом, объемная доля мелких зерен  $f(t)$  в ансамбле зерен НМК металла экспоненциально убывает со временем, объемная доля крупных зерен  $1-f(t)$ , соответственно, экспоненциально нарастает и характерное время этого процесса может быть вычислено по формуле (2.5.3).

*б. Скорость роста зерен в нано- и микрокристаллических металлах*

Проведенный выше анализ кинетики роста зерен в НМК металлах позволяет выделить по крайней мере три стадии роста, каждая из которых характеризуется своими особенностями.

Первая стадия, очевидно, будет наблюдаться при большой объемной доле мелких зерен  $f > 0.8$ . Средний размер зерна в этом случае может быть приближенно вычислен по формуле

$$\bar{d} \approx fd_0 \text{ и } \dot{\bar{d}} \approx \dot{f}d_0 + \dot{d}_0 f \quad (2.5.17)$$

В этом случае зависимость  $\bar{d}(t)$  может носить достаточно сложный характер, т.к.  $f(t)$  - экспоненциально убывающая функция времени (см. (2.5.16)), в то время как  $\bar{d}(t)$  - возрастающая функция. К сожалению, надежных экспериментальных данных о поведении НМК металлов на этой стадии нет, и сопоставление полученного выражения с экспериментом в настоящее время невозможно.

Вторая стадия начинается при увеличении объемной доли крупных зерен до 0.2. На этой стадии кинетика роста среднего размера зерна определяется главным образом, изменением объемной доли мелких зерен:

$$\bar{d} = (1 - f)d_{\text{макс}} \quad (2.5.18)$$

Подставляя в (2.5.17) выражение (2.5.16), получим

$$\bar{d} = d_{\text{макс}} (1 - \exp(-t/t_3)) \quad (2.5.19)$$

Скорость роста зерен в этом случае в первом приближении (при  $d_{\text{макс}}(t) = \text{const}$ ) равна  $\dot{\bar{d}} = \dot{f}d_{\text{макс}}$  и может быть вычислена по формуле:

$$\dot{\bar{d}} = (d_{\text{макс}}/t_3)\exp(-t/t_3) \quad (2.5.20)$$

Подставляя в (2.5.20) выражение (2.5.3), перепишем его в виде:

$$\dot{\bar{d}} \approx d_{\text{макс}} \left[ \frac{D_b^*}{A_0} \frac{G\Omega}{kT} \frac{\delta}{d_0^3} \right] \exp(-t/t_3) \quad (2.5.21)$$

Третья стадия роста наступает после «освобождения» границ крупных зерен от накопившихся в них в процессе миграции дефектов. Рост на этой стадии после завершения процессов возврата имеет классический степенной характер [2.1.7].

#### в. Скорость роста крупных зерен

В соответствии с описанной выше моделью, крупные зерна образуются в результате быстрого роста тех мелких зерен в НМК металле, в границах которых прошли процессы возврата. Освобожденная от дефектов граница зерна под действием сил поверхностного натяжения начинает интенсивно мигрировать и зерно быстро вырастает, достигая размеров  $d_{\text{макс}} \gg d_0$ . Почему же этот рост замедляется и прекращается? Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующую схему.

Движущаяся (мигрирующая) граница зерна поглощает распределенные в объеме дислокации. (Заметим, что плотность этих дислокаций в матрице даже после частичного возврата за время  $t_3$  довольно высока:  $\rho_v = 10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-2}$  [2.1.1]). Результатом такого поглощения является, с одной стороны, изменение свободного объема границ зерен и повышение их диффузионной проницаемости (см. например [2.5.3, 2.5.7]) и, с другой стороны, новое накопление в границах зерен дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) и продуктов их делокализации. Конечно, как это описано выше, при температурах  $T > T_1$  эти дефекты могут диффузионно «уходить» с границ. В то же время необходимо учесть, что скорость (время) диффузионного «ухода» таких дефектов существенно зависит от начального размера зерна (см. (2.5.1)-(2.5.3)).

В начале процесса роста зерна, вследствие малости размеров зерен диффузионная аккомодация осуществляется быстро, плотность дефектов в границе зерна невелика, и они не препятствуют миграции. Однако, по мере увеличения  $\bar{d}$  скорость ухода дефектов из границы быстро уменьшается. Это приводит к повышению плотности дефектов в границе и падению ее подвижности. По мере увеличения  $\bar{d}$  падает и движущая сила роста  $\sim \gamma_b / \bar{d}$ . Таким образом, достигнув определенного размера  $d_{\text{макс}}$ , зерно теряет способность быстро расти, и его рост оказывается практически остановленным  $d_{\text{макс}}(t) = \text{const}$ . Дальнейший рост крупных зерен становится возможным только после нового «освобождения» границы от дефектов путем их диффузионного ухода по описанному выше механизму.

Оценим величину  $d_{\text{макс}}$ . Как уже отмечалось, основными дефектами, влияющими на подвижность границ зерен, являются стыковые дисклинации. Кинетика накопления мощности стыковых дисклинаций при миграции границы со скоростью  $V_m$  через матрицу,

содержащую плотность решеточных дислокаций  $\rho_v$ , определяется выражением [2.5.4-2.5.6]:

$$\dot{\omega} = \xi \rho_v^* V_m b - \omega / t_3 \quad (2.5.22)$$

Здесь  $\xi$  - коэффициент, характеризующий долю вектора Бюргерса, преобразующуюся в нормальные компоненты ДОН [2.5.5]; величина  $\rho_v^*$  - плотность решеточных дислокаций одного знака, попадание которых в границу приводит к изменению ее разориентировки (величина  $\rho_v^*$  составляет, очевидно, небольшую долю от полной плотности дислокаций  $\rho_v^* \approx \varphi \rho_v$  ( $\varphi \approx 10^{-2}$ )).

Из (2.5.22) с учетом (2.5.3) получим выражение для стационарной мощности дисклинаций:

$$\omega^{st} = A_0 \xi (\varphi \rho_v b^2) (\gamma_b / Gb) (\bar{d}/b)^2 \quad (2.5.23)$$

Критическое значение мощности, при котором стыковые дисклинации начинают существенно влиять на подвижность границ, определяется, как и выше, из равенства  $\omega^* = b/\bar{d}$ . Приравнявая  $\omega^{st}$  и  $\omega^*$ , можно определить размер зерна  $d_{\max}$ , при достижении которого из-за снижения подвижности границы рост зерен существенно замедлится:

$$(d_{\max}/b) = (\xi A_0 (\varphi \rho_v b^2) (\gamma_b / Gb))^{-1/3} \quad (2.5.24)$$

Конечно, в процессе миграции и «переваривания» границами зерен дислокаций происходит интенсивное уменьшение их плотности. Величина  $\rho_v$  после рекристаллизации (при увеличении  $\bar{d}$  от 0.2 мкм до 1 мкм) снижается более чем на 2 порядка от  $10^{10}$  до  $10^8$  см<sup>-2</sup> [2.1.1]. Такое изменение  $\rho_v$ , в соответствии с (2.2.24), приводит к увеличению  $d_{\max}$  в  $10^{2/3} \approx 5$  раз: от  $d_0 = 0.2$  мкм до  $d_{\max} \approx 1$  мкм.

## 2.6 Обсуждение и анализ результатов

### 2.6.1 Влияние степени предварительной деформации: дефекты внесенные в ГЗ

В соответствии с [2.1.2, 2.1.3, 2.5.3, 2.6.1] внесенные при деформации в границы зародышей дефекты оказывают двойственное влияние на ТНР. С одной стороны, в соответствии с (2.5.4)-(2.5.5), внесенные дефекты увеличивают свободный объем границ зерен ( $\alpha + \Delta\alpha$ ) и, как следствие, уменьшают энергию активации диффузии  $Q_b^*$ . Поскольку величина ТНР пропорциональна  $Q_b^*$  (см. (2.5.12)), то величина ТНР при увеличении плотности внесенных дефектов должна снижаться. Проведенные расчеты показывают, что

увеличение  $\Delta\alpha$  на порядок от 0.01 до 0.1 (что соответствует увеличению плотности ДОН  $\rho_b$  от  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$  до  $10^6 \text{ см}^{-1}$ ) приводит к уменьшению величины  $Q_b^*$  от 9.1 до 5.2  $kT_m$  и ТНР от 0.45 до 0.23  $T_m$  (при  $d^* = 0.1 \text{ мкм}$ ), что хорошо соответствует экспериментальным данным [2.5.1-2.5.4].

(Аналогичное влияние изменение диффузионных свойств оказывает и на скорость процесса аномального роста зерен. Согласно (2.5.21) увеличение коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  будет приводить к увеличению «эффективной» скорости миграции  $\dot{d}$ ).

С другой стороны, внесенные дефекты влияют на начальную мощность дисклинационного диполя  $\omega_0$ : чем больше плотность дефектов, тем выше  $\omega_0$ . Увеличение начальной мощности диполя  $\omega_0$  в соответствии с (2.5.11) ведет к увеличению времени инкубационного периода  $t_R$  и уменьшению ТНР (см. (2.5.12)). (В силу двойной логарифмической зависимости ТНР от  $\omega_0$  (см. (2.5.12)) влияние  $\omega_0$  на величину ТНР оказывается слабым).

#### 2.6.2 Влияние степени предварительной деформации: масштаб диффузионного массопереноса

Как видно из соотношения (2.5.12), важным параметром влияющим на ТНР, оказывается масштаб диффузионного массопереноса  $d^*$ . Повышение  $d^*$  приводит к повышению ТНР: увеличение  $d^*$  от 0.1 до 1  $\text{мкм}$  при энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b^* \sim 0.6Q_b$  ( $\Delta\alpha=0.1$ ) приводит к увеличению ТНР от 0.18 до 0.31 $T_m$  в меди и от 0.19 до 0.33 $T_m$  в железе. Последняя оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными по рекристаллизации в  $\alpha\text{-Fe}$  [2.1.4, 2.6.2, 2.6.3].

Рассмотрим вопрос об изменении  $d^*$  в процессе деформации подробнее.

Как уже отмечалось, при «средних» степенях деформации ( $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ ), зародыши находятся далеко друг от друга и по мере увеличения степени деформации расстояние между ними уменьшается. В этом случае, характерный масштаб, на котором «зануляется» дислокационный заряд, распределенный на границах зародыша, можно принять равным размеру зародыша. В этом случае для эффективного снижения мощности дисклинационного диполя необходим массоперенос на характерный размер  $d^*$ , равный размеру фрагмента  $d_0$ .

При больших степенях деформации ( $\varepsilon > \varepsilon_2$ ), когда в материале образуется непрерывная сетка большеугловых границ и зародышем становится каждый фрагмент фрагментированной структуры, ситуация существенно изменяется. Как показано в [2.5.4-2.5.6], в этом случае при деформации формируются стыковые дисклинации, которые не могут быть представлены в виде идеальной системы дисклинационных диполей с плечом  $d_0$ . Дислокационный заряд в такой системе «зануляется» на масштабах  $d^*$  превышающих размер фрагмента  $d_0$ . По оценкам [2.5.4] величина  $d^*$  в этом случае составляет  $d^* \sim 2 \div 3d_0$ . Такое изменение величины  $d^*$  при  $\varepsilon \geq \varepsilon_2$  может привести к повышению ТНР. При характерных значениях параметров, указанных в табл. 2.5.1, увеличение  $d^*$  от  $d_0$  до  $3d_0$  приводит к повышению ТНР для меди на  $\sim 0.05T_m$  ( $\sim 60 \div 70$  К).

Таким образом, зависимость ТНР от степени деформации должна рассматриваться отдельно для «средних» ( $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ ) и «больших» ( $\varepsilon > \varepsilon_2$ ) пластических деформаций. «Внутри» этих областей по мере увеличения степени деформации ТНР будет снижаться вследствие влияния внесенных дефектов на величину  $Q_b^*$  и величину  $\omega^*$ . Однако при переходе от области «средних» деформаций к области «больших» деформаций ( $\varepsilon > \varepsilon_2$ ) следует ожидать повышения ТНР вследствие изменения характерного масштаба диффузионной аккомодации дефектов, контролирующей миграционную подвижность границы.

(Повышение размера  $d^*$  при  $\varepsilon > \varepsilon_2$  в силу зависимости (2.5.21) может приводить также к уменьшению «эффективной» скорости роста зерен  $\dot{d}$ . Это может быть одной из причин наблюдаемого уменьшения скорости миграции границ зерен в НМК  $\alpha$ -Fe при увеличении степени предварительной деформации [2.1.4]).

### 2.6.3 Влияние времени отжига

Как видно из полученного выражения (2.5.12), температура начала рекристаллизации зависит от времени выдержки логарифмически: увеличение времени  $t^*$  от 1 с до  $10^4$  с (при характерном размере зародыша рекристаллизации 0.1 мкм и  $\Delta\alpha=0.1$ ) будет приводить к уменьшению ТНР от 0.33 до 0.22 $T_m$  в меди и от 0.36 до 0.23 $T_m$  в железе.

### 2.6.4 Влияние скорости нагрева

При постоянной скорости нагрева для приближенной оценки времени нагрева можно воспользоваться соотношением  $t_n = T_1/V_n$ . Конечно, время нагрева  $t_n$  и время выдержки  $t^*$  не эквивалентны. Однако для простейших оценок можно принять, что при  $\bar{V}_n = \text{const}$

время нагрева  $t_n$  до температуры  $T_1$  соответствует времени выдержки при некоторой эффективной температуре  $T^*$ , которая связана с величиной  $T_1$  линейным соотношением  $T^* = \eta T_1$ , где величина параметра  $\eta < 1$  зависит от реальной формы кривой  $T_1(t^*)$ . Тогда, для оценки влияния скорости нагрева  $V_n$  в (2.5.12) следует вместо  $t^*$  подставить выражение  $t^* = \eta T_1 / V_n$ .

В этом приближении ТНР оказывается логарифмически зависящей от скорости нагрева. Изменение (повышение) скорости нагрева на два порядка при указанных в табл. 2.5.1 характерных значениях параметров приводит к увеличению ТНР на  $0.15T_m$ . (Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными для Cu, Ni, Fe и других металлов [2.6.4]).

## 2.7 Сопоставление результатов моделирования с экспериментом

### 2.7.1 Температура начала рекристаллизации

Для численных расчетов величин ТНР необходимо определить величину энергии активации зернограницной диффузии в неравновесных границах зерен ( $Q_b^*$ ) и определить величину  $d^*$  - характерный масштаб диффузионного массопереноса, зависящий от степени предварительной деформации. Значения остальных параметров для НМК металлов приведены в табл. 2.5.1.

Как уже отмечалось, величина  $Q_b^*$  зависит от плотности внесенных в границу дефектов и меняется в ходе предварительного отжига в результате развития процессов возврата. В каждом конкретном случае эту величину следует рассчитывать численно, как это было проделано в [2.5.7]. Для предварительных качественных оценок можно воспользоваться предельными значениями  $Q_b^*$ . Как было принято выше, в случае равновесной границы  $Q_b^* \sim Q_b$ , в случае границы содержащей избыточную плотность дефектов  $Q_b^* \sim 0.6Q_b$  [2.5.3, 2.5.7]. Проведем оценку значений ТНР для этих двух предельных значений энергии активации, предполагая, что в случае разумности предложенной модели экспериментальные значения ТНР будут лежать внутри интервала  $T_1^{\min} < T_1^{\text{эксп}} < T_1^{\max}$ , где  $T_1^{\min}$  и  $T_1^{\max}$  вычисляются из (2.5.12) при  $Q_b^*$  и  $Q_b$ , соответственно.

Обсудим вопрос о величине  $d^*$ . Как уже отмечалось, при  $\varepsilon < \varepsilon_2$  величина  $d_{*1}$  соответствует среднему размеру фрагмента  $d_0$ . При  $\varepsilon \geq \varepsilon_2$  величина  $d_{*2}$  составляет несколько размеров фрагментов  $d_{*2} \sim n d_0$ . Величина  $n$  зависит от степени однородности деформации и других факторов и не может быть вычислена строго. Для дальнейших оценок примем  $n=3$ . Остается

вопрос о величине деформации  $\varepsilon_2$ , при которой происходит образование непрерывной сетки большеугловых границ зерен. В настоящее время величина  $\varepsilon_2$  не поддается строгому расчету. Для каждого материала и способа деформации она подбирается эмпирически.

Сопоставление результатов расчетов с экспериментом (табл. 2.5.2) показывает, что описанная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными по ТНР в НМК металлах, полученных методом РКУП.

### 2.7.2 Аномальный рост зерен

Аномальный рост зерен исследован в [2.1.2-2.1.4] и рассмотрен выше.

Сопоставим выводы модели аномального роста зерен с экспериментом. Экспериментальные значения характерных времен  $t_3$  при различных температурах отжига для Cu (N=12, 16), вычисленные на основе анализа экспериментальных данных, приведены в табл. 2.4.1. На основе анализа экспериментальной зависимости  $t_3$  от температуры определены значения энергии активации процесса аномального роста. (НМК Cu: при N=12  $Q_b^*=(8.2\pm 0.5) \text{ kT}_m$ , N=16  $Q_b^*=(6.4\pm 0.5) \text{ kT}_m$ ).

Для теоретической оценки величины  $t_3$  воспользуемся предложенным выше приближением. Проведем оценку  $t_3$  в двух предельных случаях: а) когда энергия активации равна энергии активации диффузии в равновесной границе  $Q_b^* = Q_b$  и б) когда энергия активации  $Q_b^*$  максимально отклонена от равновесного значения и составляет  $0.6Q_b$ . При отжиге НМК металлов реализуется промежуточный случай  $0.6Q_b < Q_b^* < Q_b$  и, следовательно, экспериментальные значения  $t_3^{\text{эксп}}$  должны лежать «между» максимальным значением  $t_3^{\text{теор(макс)}}$ , соответствующим  $Q_b^* = Q_b$ , и минимальным значением  $t_3^{\text{теор(мин)}}$ , соответствующим  $Q_b^* = 0.6Q_b$ . Теоретические значения  $t_3^{\text{теор(макс)}}$  и  $t_3^{\text{теор(мин)}}$ , вычисленные по формуле (2.5.3) при указанных в табл. 2.5.1 значениях параметров, приведены в табл. 2.4.1. Сравнивая их с экспериментальным значением  $t_3^{\text{эксп}}$ , нетрудно убедиться, что при всех рассмотренных температурах величина  $t_3^{\text{эксп}}$  отвечает условию  $t_3^{\text{теор(мин)}} < t_3^{\text{эксп}} < t_3^{\text{теор(макс)}}$ .

Используя (2.5.19) - (2.5.21), можно смоделировать зависимость среднего размера зерна от времени и температуры отжига. Результаты численного моделирования процесса

аномального роста зерен для НМК меди  $N=12$  при значениях параметров указанных в табл. 2.5.1, представлены на рис. 2.5.2.

Таким образом, полученные выражения для кинетики роста зерен на второй стадии отжига НМК металлов при  $T > T_1$  качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Точный расчет зависимости  $Q_b^*(t, T)$ , возможный на основе изложенных в [2.5.3, 2.5.7] представлений, очевидно, позволит перейти и к точным оценкам.

## **2.8 Вывод**

В главе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований эволюции структуры при отжиге нано- и микрокристаллических металлов, полученных методом равноканального углового прессования. Описаны модели процесса рекристаллизации, позволяющие рассчитывать температуру начала рекристаллизации и параметры зеренной структуры при аномальном росте зерен в нано- и микрокристаллических металлах.

## **ГЛАВА 3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НМК МАТЕРИАЛОВ. ПРОЧНОСТЬ. СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ**

### **3.0 Аннотация**

В главе 3 представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований физико-механических свойств НМК металлов и сплавов, полученных методом РКУП. Описаны результаты исследований низкотемпературной сверхпластичности и зернограничного внутреннего трения в микрокристаллических РКУП магниевых сплавах MA14 и AZ91. Описаны результаты исследований влияния малых добавок хрома на температуру начала рекристаллизации микрокристаллической меди, полученной методом РКУП.

### **3.1 Низкотемпературная сверхпластичность и зернограничное внутреннее трение микрокристаллических магниевых сплавов**

#### **3.1.0 Аннотация**

Проведены исследования низкотемпературной сверхпластичности и зернограничного внутреннего трения в микрокристаллических (МК) магниевых сплавах MA14 и AZ91, полученных по технологии равноканального углового прессования. Установлено, что оптимальная сверхпластичность в МК магниевых сплавах наблюдается в диапазоне температур 250-300 °С. Выявлен эффект повышения пластичности при комнатной температуре испытаний МК магниевых сплавов после термической обработки. Обнаружено существенное повышение коэффициента зернограничной диффузии в МК магниевых сплавах по сравнению с аналогичными крупнокристаллическими сплавами. Отмечено наличие пика на температурной зависимости внутреннего трения в МК сплавах, отсутствующего в температурном спектре внутреннего трения аналогичных крупнокристаллических сплавов. Показано, что метод внутреннего трения является весьма эффективным для определения оптимальных температурных режимов сверхпластической деформации МК сплавов.

#### **3.1.1 Введение**

Магниевые сплавы – самые легкие из конструкционных металлических материалов – имеют весьма высокую удельную прочность. Однако низкая пластичность промышленных магниевых сплавов является препятствием к их широкому практическому использованию. Обычно относительное удлинение до разрыва магниевых сплавов не превышает 12-15%

при комнатной температуре, а при температурах 150-300 °С составляет 30-60% [3.1.1]. Эффективным методом повышения деформируемости сплавов является создание мелкозернистых структур, способствующих проявлению эффекта сверхпластичности [3.1.2, 3.1.3]. Так, магниевые сплавы МА8, МА15 и МА21 со специально подготовленной структурой с размером зерна 20-25 мкм обнаруживают удлинения до разрушения 280-300% при температурах 450-475 °С и скоростях деформации порядка  $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  [3.1.4]. Однако при температурах выше 450 °С начинается быстрое окисление магния и деформирование в воздушной среде становится невозможным. В связи с этим возникает задача определения условий низкотемпературной сверхпластичности магниевых сплавов.

Известно, что состояние сверхпластичности при низких температурах может быть достигнуто путем создания в материале микро- и субмикроструктурной структуры [3.1.2, 3.1.3]. Наиболее эффективным методом получения таких структур в объемных металлических заготовках является равноканальное угловое прессование (РКУП) [3.1.5]. Отметим, что низкотемпературная сверхпластичность была ранее продемонстрирована на некоторых микроструктурных магниевых сплавах, полученных по технологии РКУП. Однако в этих случаях сверхпластичность при температурах 200-350 °С проявлялась исключительно при низких скоростях деформации ( $10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ) [3.1.6-9], в то время как практически важно обеспечить более высокую ( $\sim 10^{-3}$ - $10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) скорость сверхпластической деформации высокопрочных магниевых сплавов в интервале температур от комнатной до 300 °С [3.1.10].

Для достижения этой цели необходимо решить две задачи. Во-первых, необходимо оптимизировать процесс РКУП для получения ультрамелкозернистой структуры с неравновесными границами зерен [3.1.11-12]. Решение этой задачи выполнено [3.1.13] на основе методов, изложенных в работах [3.1.12, 3.1.14]. Во-вторых, требуется определить и оптимизировать температурно-скоростные режимы низкотемпературной сверхпластической деформации микроструктурных магниевых сплавов. В настоящей работе для определения оптимальных режимов сверхпластичности микроструктурных магниевых сплавов использован метод зернограничного внутреннего трения [3.1.15-17].

### 3.1.2 Материалы и методы эксперимента

В настоящей работе исследованы промышленные магниевые сплавы МА14 (Mg-6масс.%Zn-0,5масс.%Zr) и AZ91 (Mg-9масс.%Al-1масс.%Zn-0,2масс.%Mn) в двух состояниях: крупно- и микроструктурном. Исходный размер зерна в сплавах МА14 и AZ91 в крупнокристаллическом состоянии 10-15 и 40-60 мкм соответственно.

Микрористаллическое (МК) состояние образцов получали РКУП крупнокристаллических заготовок размером 22×22×165 мм. Прессование осуществляли в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов 90° по режиму: скорость деформации 0,4 мм/с, температура 180-230 °С, шесть циклов по маршруту В<sub>с</sub> (заготовка перед каждым повторным циклом поворачивается в противоположные стороны на угол 90° вокруг своей продольной оси). Однородность деформации простого сдвига контролировалась на каждом цикле с помощью поперечных рисок, механически нанесенных в плоскости течения образца. В результате РКУП исходных заготовок в образцах сплавов получили однородную микрористаллическую структуру со средним размером зерна ~1-1,5 мкм.

Сверхпластические испытания в режиме растяжения с постоянной скоростью движения захватов при начальной скорости деформации  $v_{\text{деф}} = 5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  проводили на разрывной машине типа Instron в диапазоне температур  $t_{\text{деф}} = 20 - 430 \text{ °С}$ . Нагрев образцов до температуры испытаний осуществлялся в течение 4 мин., далее образцы выдерживали при рабочей температуре 6 мин для установления теплового равновесия. Образцы для механических испытаний, вырезанные электроискровой резкой, имели форму двойной лопатки с размером рабочей части 2×2×3 мм.

Установка «обратный крутильный маятник» использовалась в работе для измерения величины внутреннего трения в режиме свободных затухающих колебаний в диапазоне частот  $f$  от 1 до 10 Гц. Измерения проводили на образцах размером 1,5×1,5×50 мм. Амплитуда деформации не превышала  $5 \times 10^{-6}$ . Непрерывный нагрев и охлаждение образцов проводились с постоянной скоростью 4 °С/мин. в термокамере установки. Величину внутреннего трения определяли по формуле [3.1.18]:

$$Q^{-1} = \ln(A_0/A_N) / \pi N, \quad (3.1.1)$$

где  $A_0$  и  $A_N$  – значения амплитуд, между которыми выполнялся счет числа  $N$  периодов свободнзатухающих колебаний.

### 3.1.3 Экспериментальные результаты

*Внутреннее трение.* Результаты исследований температурной зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}(t)$  в МК магниевом сплаве МА14 при частотах  $f = 5,6$  и  $2,3$  Гц приведены на рис. 3.1.1 (кривые 1 и 3 соответственно). При нагреве от 20 до 260 °С внутреннее трение в МК сплаве МА14 при  $f = 5,6$  Гц увеличивается от  $3,5 \times 10^{-3}$  до  $3,2 \times 10^{-1}$  (кривая 1). При дальнейшем нагревании от 260 до 340 °С внутреннее трение резко падает до значения  $6 \times 10^{-2}$ . При последующем охлаждении от 340 до 20 °С величина внутреннего

трения в МК сплаве МА14 монотонно уменьшается при  $f = 5,6$  Гц до значений порядка  $2 \times 10^{-3}$  (кривая 2). Таким образом, в МК сплаве МА14 на температурной зависимости внутреннего трения наблюдается необратимый максимум величиной  $3,2 \times 10^{-1}$ . Положение максимума слабо зависит от частоты: при  $f = 5,6$  Гц пик наблюдается при температуре  $260$  °С (кривая 1) и при  $f = 2,3$  Гц — при  $275$  °С (кривая 3), т.е. с увеличением частоты максимум сдвигается в сторону низких температур.

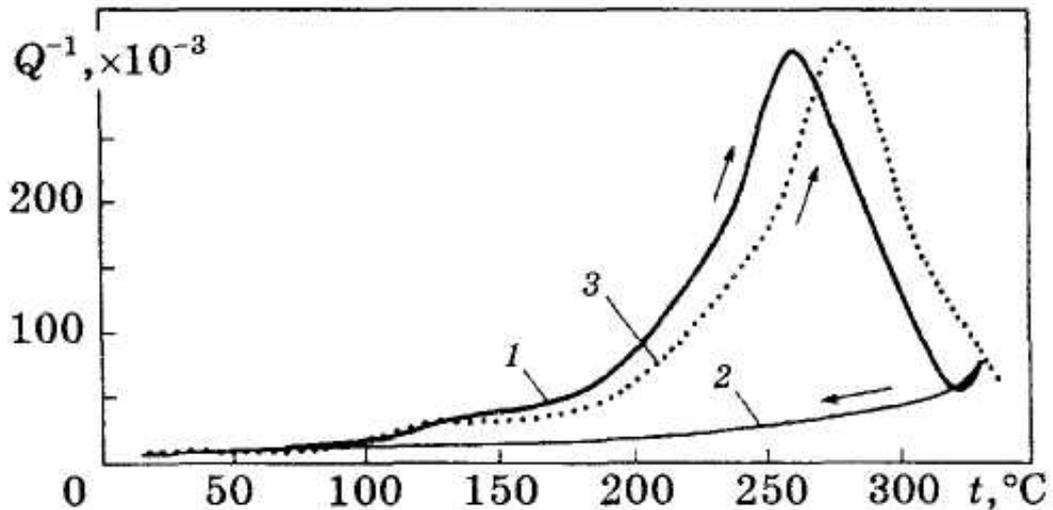


Рисунок 3.1.1 Температурные зависимости внутреннего трения МК образцов магниевого сплава МА14: 1 и 2 — соответственно кривые нагрева и охлаждения при  $f = 5,6$  Гц; 3 — кривая нагрева при  $f = 2,3$  Гц

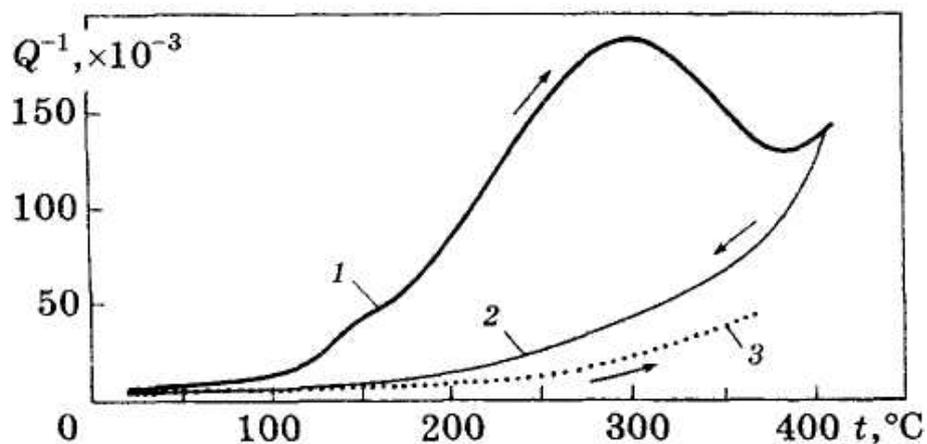


Рисунок 3.1.2 Температурные зависимости внутреннего трения образцов магниевого сплава AZ91 при  $f = 7$  Гц: 1 и 2 — соответственно кривые нагрева и охлаждения МК образца; 3 — кривая нагрева крупнокристаллического образца

Результаты исследований температурной зависимости внутреннего трения при нагреве и охлаждении образцов МК и крупнокристаллического магниевого сплава AZ91 при  $f = 7$  Гц приведены на рис. 3.1.2. При нагреве на кривой  $Q^{-1}(t)$  в МК сплаве AZ91 максимум величиной  $1,8 \times 10^{-1}$  наблюдается при температуре 300 °С (кривая 1), т.е. его положение смещено на 40 °С в сторону высоких температур по сравнению с пиком внутреннего трения в МК сплаве МА14. Ход кривой  $Q^{-1}(t)$  при охлаждении образца МК сплава AZ91 до 20 °С (кривая 2) подобен ходу кривой  $Q^{-1}(t)$  при нагреве крупнокристаллического образца (кривая 3) – величина внутреннего трения изменяется монотонно, максимумов внутреннего трения не наблюдается.

Следует отметить, что максимумы внутреннего трения, наблюдаемые при первом нагреве, отсутствуют при охлаждении и повторных нагревах, т.е. максимумы внутреннего трения необратимы. Сдвиг максимума в сторону низких температур при увеличении частоты колебаний указывает на нерелаксационный характер механизма диссипации упругой энергии в исследуемых материалах.

*Сверхпластичность.* Результаты испытаний на сверхпластичность МК магниевых сплавов МА14 и AZ91 при температурах 200-430 °С и скорости деформации  $3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  приведены на рис. 3.1.3. Видно, что в МК сплаве МА14 в диапазоне температур 200-260 °С увеличивается пластичность и снижается напряжение течения. При 260 °С наблюдаются самый низкий уровень напряжений течения и самое высокое значение удлинения до разрыва (рис. 3.1.3, а). Температура 260 °С является оптимальной температурой  $t^*$  сверхпластичности для МК сплава МА14. Для МК сплава AZ91 оптимальная температура  $t^*$  сверхпластической деформации равна 300 °С (рис. 3.1.3, б).

На рис. 3.1.4 приведена зависимость удлинения до разрыва  $\delta$  от температуры деформации МК сплавов МА14 и AZ91. Видно, что при постоянной скорости деформации зависимость величины  $\delta$  от температуры имеет немонотонный характер. Удлинение сплава МА14 по мере повышения температуры испытаний от 150 до 260 °С интенсивно возрастает от 170 до 810% и при температуре 280 °С резко снижается до 170% (см. рис. 3.1.4, кривая 1). При дальнейшем повышении температуры пластичность медленно растет, достигая 340% при температуре 430 °С.

Аналогичное поведение, но существенно менее ярко выраженное, наблюдается в МК сплаве AZ91. Величина относительного удлинения до разрыва при повышении температуры деформации от 150 до 300 °С быстро увеличивается от 180 до 570% (кривая 2). При дальнейшем повышении температуры в интервале от 320 до 400 °С пластичность

материала снижается до уровня 350-370%. Заметим, что снижение пластичности сплава AZ91 при температурах выше  $t^*$  происходит менее интенсивно, чем сплава MA14.

Зависимость удлинения до разрыва при оптимальной температуре сверхпластичности  $t^*$  (260 °С для MA14 и 300 °С для AZ91) от скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  приведена на рис. 3.1.5. При уменьшении скорости деформации величина  $\delta$  растет, достигая 960% для MA14 при  $\dot{\epsilon} = 6,5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и 570% для AZ91 при  $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Большой интерес представляет также эффект повышения пластичности без существенного снижения прочности при комнатной температуре, обнаруженный у исследованных магниевых сплавов, подвергнутых термической обработке (ТО) (см. табл. 3.1.1). В МК сплаве AZ91 после ТО при 400 °С (1 ч) удлинение до разрыва при комнатной температуре и скорости деформации  $3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  составляет 30% (против обычных 5-15%). В МК сплаве MA14 после ТО при 425 °С (2 ч) удлинение при комнатной температуре составляет 45%.

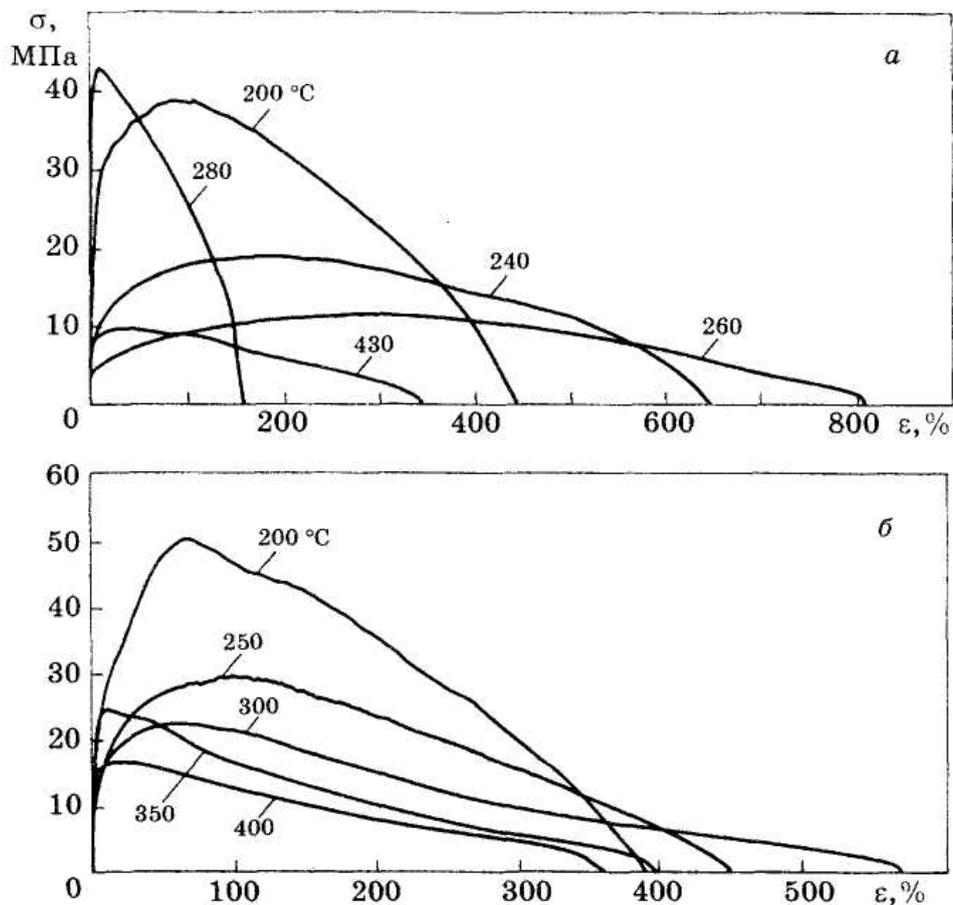


Рисунок 3.1.3 Влияние напряжения на степень деформации при растяжении МК образцов магниевых сплавов MA14 (а) и AZ91 (б) при  $v_{\text{деф}} = 3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и разных температурах (числа у кривых)

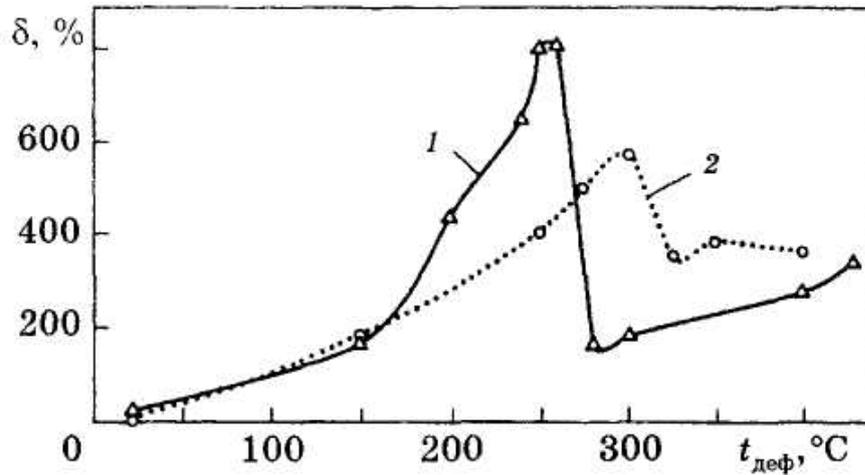


Рисунок 3.1.4 Зависимости относительного удлинения до разрыва от температуры деформации для МК образцов магниевых сплавов MA14 (1) и AZ91 (2) при  $v_{\text{деф}} = 3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

Сравнение полученных данных с опубликованными результатами других исследований (см. табл. 3.1.1) показывает, что использованные в нашей работе режимы обработки сплавов оказались наиболее эффективными: МК магниевые сплавы MA14 и AZ91 в области низкотемпературной сверхпластичности (200-300 °C) при скорости деформации порядка  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  обнаруживают пластичность в 2 раза более высокую, чем их аналоги [3.1.1, 3.1.7, 3.1.9, 3.1.19, 3.1.20].

Для определения оптимальных режимов сверхпластичности магниевых сплавов в работе использован метод внутреннего трения.

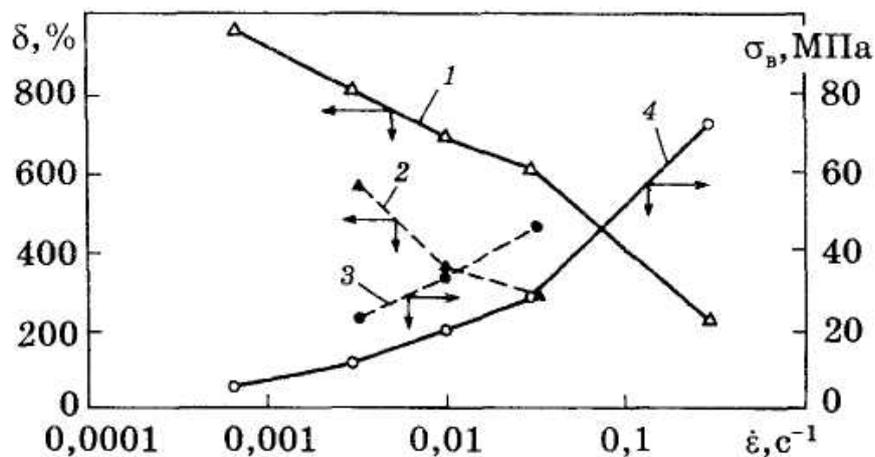


Рисунок 3.1.5 Влияние скорости деформации при испытании на относительное удлинение до разрыва (1,2) к временное сопротивление (3,4) МК образцов магниевых сплавов MA14 при  $t_{\text{деф}} = 260 \text{ °C}$  (1,4) к AZ91 при  $t_{\text{деф}} = 300 \text{ °C}$  (2,3)

На рис. 3.1.6 приведены температурные зависимости относительного удлинения до разрыва и внутреннего трения МК сплавов МА14 и AZ91. Обращает на себя внимание подобие кривых внутреннего трения и удлинения до разрыва: кривые трехстадийны, пики на них соответствуют одним и тем же температурам. Поскольку максимумы внутреннего трения в МК материалах являются результатом интенсификации процессов зернограничного проскальзывания [3.1.12, 3.1.17], совпадение положения пиков зернограничного внутреннего трения и удлинения до разрушения (см. рис. 3.1.6) подтверждает предположение о том, что зернограничное проскальзывание является основным механизмом низкотемпературной сверхпластической деформации в МК магниевых сплавах МА14 и AZ91.

Таблица 3.1.1 Влияние способа обработки магниевых сплавов МА14 и AZ91 на их механические свойства при температурах испытаний 20-325 °С

Обработка	$v_{\text{деф}}, \text{с}^{-1}$	$t_{\text{деф}}, \text{°C}$	$\delta, \%$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	Источник
Сплав МА14					
РКУП	$3 \times 10^{-3}$	260	810	12	Наст. работа
РКУП	$1 \times 10^{-3}$	200	420	30	[3.1.9]
Экструзия	$1 \times 10^{-3}$	325	400	16	[3.1.20]
Штамповка	-	150	36	190	[3.1.19]
РКУП	$3 \times 10^{-3}$	20	18	240	Наст. работа
РКУП+ТО	$3 \times 10^{-3}$	20	45	230	Наст. работа
Штамповка	-	20	7	290	[3.1.1]
Сплав AZ91					
РКУП	$3 \times 10^{-2}$	250	375	55	Наст. работа
РКУП	$3 \times 10^{-3}$	300	570	23	Наст. работа
РКУП	$6 \times 10^{-5}$	200	660	25	[3.1.6]
Экструзия	$6 \times 10^{-5}$	200	80	100	[3.1.6]
РКУП	$3 \times 10^{-3}$	20	5	270	Наст. работа
РКУП+ТО	$3 \times 10^{-3}$	20	30	260	Наст. работа
Литье	-	20	3	235	[3.1.7]

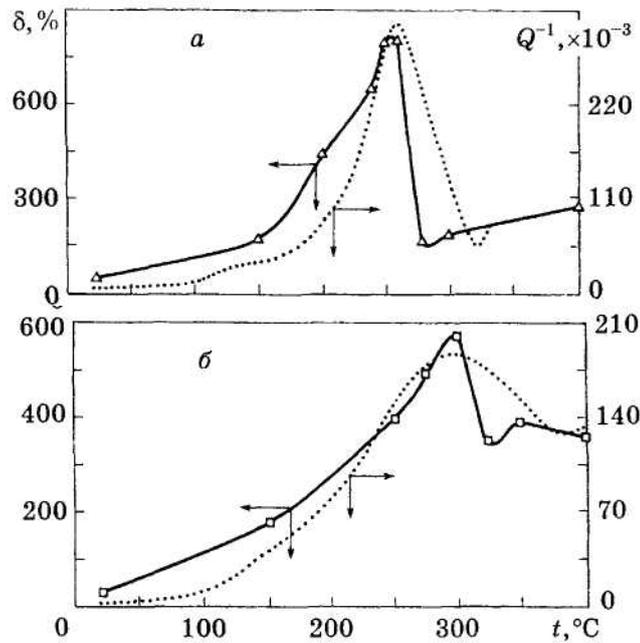


Рисунок 3.1.6 Температурные зависимости относительного удлинения до разрыва (сплошные линии) и внутреннего трения (пунктир) образцов МК магниевых сплавов MA14 (а) и AZ91 (б)

### 3.1.4 Обсуждение результатов

Обнаруженные в настоящей работе два эффекта нуждаются в обсуждении. Во-первых, важно понять причину возникновения сверхпластичности в МК магниевых сплавах при относительно низких температурах. Во-вторых, необходимо объяснить тот факт, что пластичность резко снижается при превышении пороговых температур деформации  $t^*$ .

В рамках традиционных представлений о сверхпластичности реологическое уравнение, связывающее скорость сверхпластического течения с напряжением течения  $\sigma$  и температурой деформации  $T$ , имеет вид [3.1.2]:

$$\dot{\epsilon} = A \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n \left( \frac{b}{d} \right)^p \left( \frac{GD_{b_0} \varphi}{kT} \right) \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right), \quad (3.1.2)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса;  $d$  – средний размер зерна;  $\varphi$  – толщина границы зерна;  $D_{b_0}$  – предэкспоненциальный множитель коэффициента зернограницной диффузии;  $G$  – модуль сдвига;  $k$  – постоянная Больцмана;  $Q$  – энергия активации зернограницной диффузии;  $R$  – молярная газовая постоянная;  $p=2$  и  $A=10^2$  – числовые коэффициенты;  $n$  – величина, обратная коэффициенту скоростной чувствительности  $m = \partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}$ . Эта величина определяется из анализа экспериментальной зависимости  $\sigma(\dot{\epsilon})$ , в рассматриваемом случае  $n = 2,5$  ( $m = 0,40$ ) и  $3,3$  ( $m = 0,33$ ) для МК сплавов MA14 и AZ91 соответственно. При

известном параметре  $n$  из приведенного выше выражения для  $\dot{\epsilon}$  можно вычислить энергию активации процесса сверхпластической деформации

$$Q = (Y - n \ln \sigma) / RT, \quad (3.1.3)$$

где  $Y$  – константа. Для сплава МА14 величина энергии активации составляет 75, для сплава AZ91 – 78 кДж/моль, что существенно ниже значений энергии активации зернограничной самодиффузии  $Q = 92$  кДж/моль, измеренных ранее для чистого магния [3.1.21] и крупнокристаллических магниевых сплавов [3.1.20, 3.1.22]. При указанных низких значениях энергии активации  $Q$  коэффициент зернограничной диффузии

$$D_b = D_{b0} \exp(-Q/RT) = 1,9 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.1.4)$$

при температуре 260 °С примерно в 25 раз выше, чем значение  $D_b = 7,4 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ , вычисленное на основе стандартных данных.

Для объяснения полученных результатов классическую модель сверхпластического течения необходимо дополнить представлениями об изменении параметров зернограничной диффузии при сверхпластической деформации. Расчет изменений  $D_b$  в зависимости от скорости сверхпластической деформации возможен в рамках теории неравновесных границ зерен в металлах [3.1.12] на основе модели, описанной в работе [3.1.23]. В соответствии с данными [3.1.23]  $D_b(\dot{\epsilon})$  можно представить в следующем виде:

$$D_b(\dot{\epsilon}) = D_b [1 + M_1 \ln(1 + M_2 \dot{\epsilon})], \quad (3.1.5)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – параметры, рассчитываемые на основе моделей [3.1.12]. Для магния при  $t = 260$  °С  $M_1 = 119$  и  $M_2 = 70$ . Подставляя эти значения в выражение для  $D_b(\dot{\epsilon})$  при  $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , получаем, что отношение  $D_b(\dot{\epsilon})/D_b$ , представляющее собой коэффициент ускорения диффузии, равно 24.

Таким образом, учет неравновесности границ позволяет объяснить возможность сверхпластического течения при относительно низких температурах порядка 260 °С.

Наблюдаемое резкое снижение пластичности при температурах выше  $t^*$  можно объяснить интенсивным ростом зерен в МК магниевых сплавах в процессе изотермической выдержки при сверхпластическом деформировании. Обратимся к результатам структурных исследований. На рис. 3.1.7 представлена зависимость среднего размера зерна от температуры отжига при выдержке 30 мин. в исследуемых МК магниевых сплавах. Видно, что рост среднего размера зерна с повышением температуры отжига имеет немонотонный характер.

При температурах отжига ниже  $t^*$  средний размер зерна остается неизменным, наиболее значительный рост зерна выявлен при температурах 280-320 °С. Для сплава МА14 средний размер зерна (12-13 мкм) стабилизируется в интервале температур 280-400

°С, а в сплаве AZ91 рост зерен наблюдается во всем температурном диапазоне от 250 до 400 °С, и при температуре отжига 400 °С с выдержкой 30 мин. средний размер зерна достигает 20 мкм.

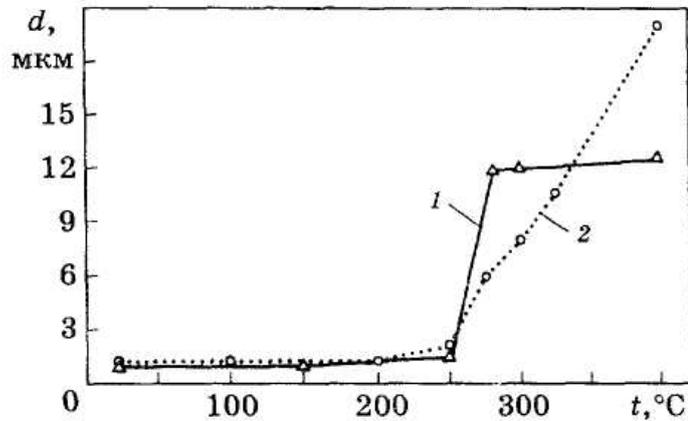


Рисунок 3.1.7 Зависимости среднего размера зерна от температуры отжига в течение 30 мин. для МК образцов магниевых сплавов MA14 (1) и AZ91 (2)

### 3.1.5 Выводы

1. В магниевых сплавах MA14 и AZ91 методом РКУП (число циклов  $N=6$ ) сформирована МК структура с размером зерна  $\sim 1-1,5$  мкм и высоким уровнем неравновесности границ зерен.

2. Определены условия низкотемпературной сверхпластичности МК магниевых сплавов и получены высокие сверхпластические характеристики. Показано, что максимальная пластичность в МК магниевых сплавах наблюдается в диапазоне температур 250-300 °С. МК магниевый сплав MA14 при скорости деформации  $3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  обнаруживает пластичность 810%, МК магниевый сплав AZ91 имеет максимальное удлинение до разрыва около 570%.

3. Обнаружен эффект повышения пластичности МК магниевых сплавов при комнатной температуре без существенного снижения прочности. В МК сплаве MA14 после термообработки удлинение до разрушения при комнатной температуре составляет 45% ( $\sigma_b = 230$  МПа), в МК сплаве AZ91 – 30% ( $\sigma_b = 260$  МПа).

4. Обнаружено существенное повышение коэффициента зернограницной диффузии в МК магниевых сплавах по сравнению с аналогичными крупнокристаллическими сплавами.

5. Обнаружена корреляция положения пиков зернограницного внутреннего трения и максимумов на температурных зависимостях удлинения до разрушения.

## **3.2 Влияние малых добавок примеси на термическую стабильность НМК металлов и сплавов. Влияние малых добавок хрома на термическую стабильность НМК медных сплавов**

### 3.2.0 Аннотация

В параграфе 3.2 описаны результаты исследований влияния малых добавок хрома на температуру начала рекристаллизации микрокристаллической меди, полученной методом равноканального углового прессования. Показано, что введение 0.3÷0.5вес.% хрома приводит к снижению температуры начала рекристаллизации на 40÷60 °С. В рамках теории неравновесных границ зерен проведен расчет влияния хрома на диффузионные свойства границ зерен и температуру начала рекристаллизации микрокристаллической меди. Результаты расчета сопоставлены с результатами экспериментальных исследований.

### 3.2.1 Введение

Известно, что НМК металлы, структура которых сформирована методом РКУП [3.2.1], имеют низкую термическую стабильность - температура начала рекристаллизации (ТНР) в них составляет 0.2-0.3 $T_m$  ( $T_m$  - абсолютная температура плавления), что на 0.1-0.2  $T_m$  ниже, чем в обычных металлах [3.2.2-3.2.7]. (В частности, в технически чистой НМК меди после 4÷12 циклов РКУП температура начала рекристаллизации составляет ~ 150÷200 °С [3.2.2, 3.2.4, 3.2.5]). Низкая ТНР существенно ограничивает возможности практического применения НМК металлов, и в связи с этим возникает задача стабилизации структуры этих материалов [3.2.8-3.2.11].

Один из подходов к решению проблемы повышения стабильности зеренной структуры металлов состоит в оптимальном легировании твердого раствора. В основе выбора состава и концентрации легирующих элементов, способных стабилизировать структуру, лежат, главным образом, классические методы и подходы, описанные, например, в [3.2.8, 3.2.11, 3.2.12]. Для их решения могут быть также использованы и новые модели, описывающие влияние небольших добавок легирующих элементов на диффузионные свойства границ зерен [3.2.13] и температуру начала рекристаллизации [3.2.14-3.2.15].

Целью настоящего параграфа является описание результатов экспериментальной проверки развитых в [3.2.13-3.2.15] представлений и решение на их основе задачи стабилизации структуры НМК меди и хромовых бронз.

### 3.2.2 Объекты исследования. Экспериментальные методы

В качестве объектов исследования использовалась медь технической чистоты М1 и промышленные сплавы БрХр с различным содержанием хрома: Cu-0.3%Cr, Cu-0.4%Cr и Cu-0.5%Cr, приготовленные с использованием технологии многократного РКУП [3.2.1]. Общее число циклов РКУП (N) для сплавов системы Cu-Cr равнялось 10, для меди N = 4, 8, 12, 16.

РКУП осуществлялось в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов равным  $\pi/2$ . Использовался максимально жесткий режим РКУП, при котором заготовка на каждом цикле поворачивается на угол  $\pi/2$  вокруг своей продольной оси. Такой режим обеспечивает наиболее интенсивное измельчение зеренной структуры. Скорость деформирования составляла 0.4 мм/с. Предварительно (перед РКУП) все бронзы были подвергнуты выдержке при температуре 1040 °С в течении 40 минут, а затем охлаждены в воду. Это позволило провести полную закалку сплавов БрХр на твердый раствор. Медь технической чистоты подвергалась отжигу 600 °С, 2 часа.

Для исследования термостабильности структуры и свойств сплавов проводили отжиги образцов в воздушной печи. Точность поддержания температуры составила  $\pm 2$  °С. После отжигов образцы охлаждались до комнатной температуры в воде. Все испытания проводились при комнатной температуре.

Структурные исследования были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскопы JEM 2000EX и JEM 200CX) при ускоряющих напряжениях 200 и 120 кV, соответственно. Снимки делались с площади около 10 мкм<sup>2</sup>. Фольги для электронномикроскопических исследований готовились стандартным методом [3.2.16]. Для оптической микроскопии (микроскоп NEOFOT-32) и атомно-силовой микроскопии (универсальный воздушный атомно-силовой микроскоп «Accurex-2100», Contact Mode) поверхность образцов готовилась по методике [3.2.16].

Для исследования свойств использовался стандартный метод измерения микротвердости Нц (прибор ПМТ-3, нагрузка 50 гр.) и стандартный четырехзондовый метод измерения удельного электросопротивления (УЭС)  $\rho$  [3.2.17].

### 3.2.3 Экспериментальные результаты

#### *Нано- и микрокристаллическая медь М1*

В серии наших работ [3.2.2, 3.2.4, 3.2.5], посвященных исследованию НМК меди, структура которой была сформирована при помощи РКУП, было показано, что

интенсивная пластическая деформация приводит к формированию микрокристаллической структуры с размером зерна  $0.2 \div 0.25$  мкм. Исследования термической стабильности зеренной структуры показали, что величина ТНР в меди немонотонно зависит от числа циклов РКУП: при увеличении  $N$  от 4 до 12 происходит увеличение ТНР от  $110$  до  $180 \div 200$  °С, а при дальнейшем увеличении  $N$  до 16 ТНР уменьшается до  $150$  °С [3.2.4].

В качестве примера на рис. 3.2.1 показаны зависимости микротвердости и среднего размера зерна от температуры отжига НМК меди М1 ( $N=12$ ). Изменение микротвердости НМК металлов при отжиге носит трехстадийный характер. При увеличении температуры отжига до  $T_1$  величина  $H_{\mu}$  в пределах ошибки остается постоянной. На второй стадии отжига ( $T_1 < T < T_2$ ) наблюдается быстрое снижение величины  $H_{\mu}$  и при дальнейшем увеличении температуры отжига ( $T > T_2$ ) значения  $H_{\mu}$  изменяются слабо. Анализ представленных рисунков показывает, что температура начала разупрочнения в пределах экспериментальной ошибки совпадает с температурой начала рекристаллизации в НМК меди. Это позволяет использовать метод микротвердости в качестве метода оценки ТНР.

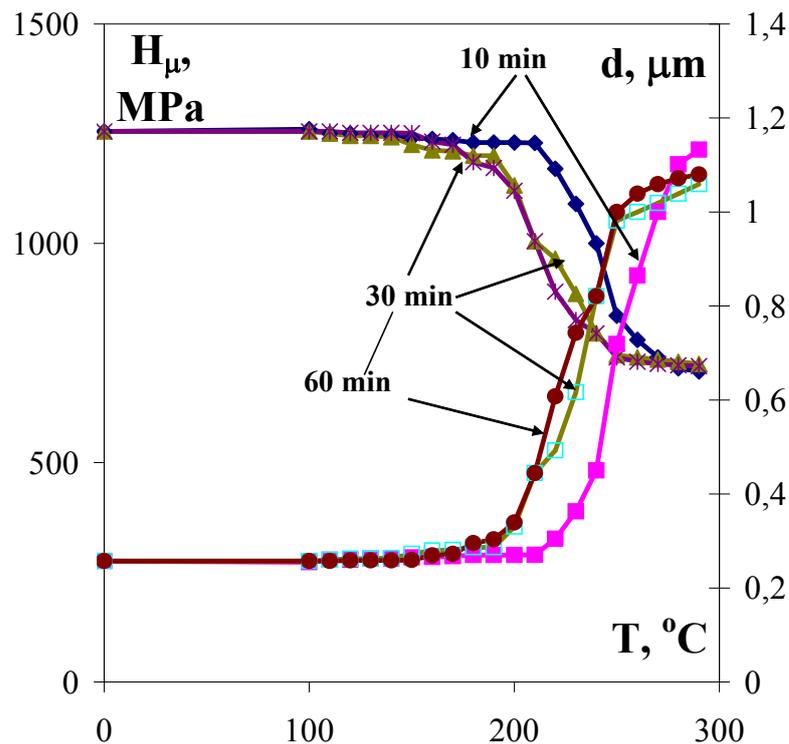


Рисунок 3.2.1 Зависимость микротвердости и среднего размера зерна от температуры 10-, 30- и 60-минутного отжига НМК меди М1 ( $N=12$ )

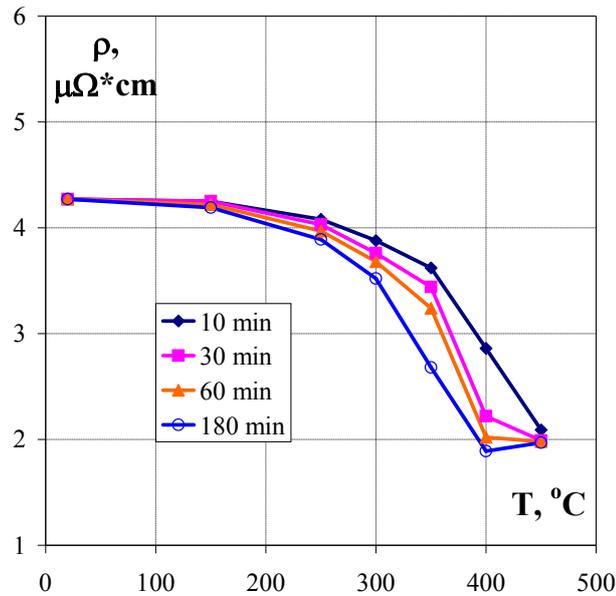


Рисунок 3.2.2 Зависимость величины удельного электросопротивления НМК сплава Cu-0.4%Cr (N=10) от температуры 10-, 30-, 60- и 180- минутного изотермического отжига

#### *Нано- и микрокристаллические хромовые бронзы*

Исследования структуры НМК хромовых бронз в состоянии после РКУП показали, что интенсивная пластическая деформация приводит к формированию достаточно однородной структуры с размером зерна от 0.18 до 0.25 мкм.

На рис. 3.2.2 представлены зависимости удельного электросопротивления от температуры 10-, 30-, 60- и 180-минутного отжига НМК сплава БрХр-0.4.

На рис. 3.2.3а представлены зависимости микротвердости от температуры 10-, 30-, 60- и 180-минутного отжига НМК сплава с 0.4% хрома, а на рис. 3.2.3в показаны зависимости микротвердости от температуры 1-часового отжига НМК меди М1 (N=12) и НМК сплавов с 0.3 и 0.4% хрома. Обобщение представленных результатов показывает, что зависимость микротвердости от температуры отжига носит 4-х стадийный характер. Отжиг при температурах  $T < T_1 \approx 140 \div 220$  °C не приводит к существенному изменению микротвердости. Нагрев НМК сплава до температуры  $T_1$  сопровождается небольшим снижением микротвердости (~10÷15% от исходного значения). Увеличение температуры отжига до температуры  $T_2$  ( $T_1 < T < T_2$ ) приводит к повышению микротвердости до значений, характерных для НМК сплава в состоянии после РКУП. Дальнейшее увеличение температуры изотермического отжига до  $T_2 \approx 360 \div 440$  °C приводит к резкому разупрочнению металла до значений, характерных для обычного крупнокристаллического состояния [3.2.18].

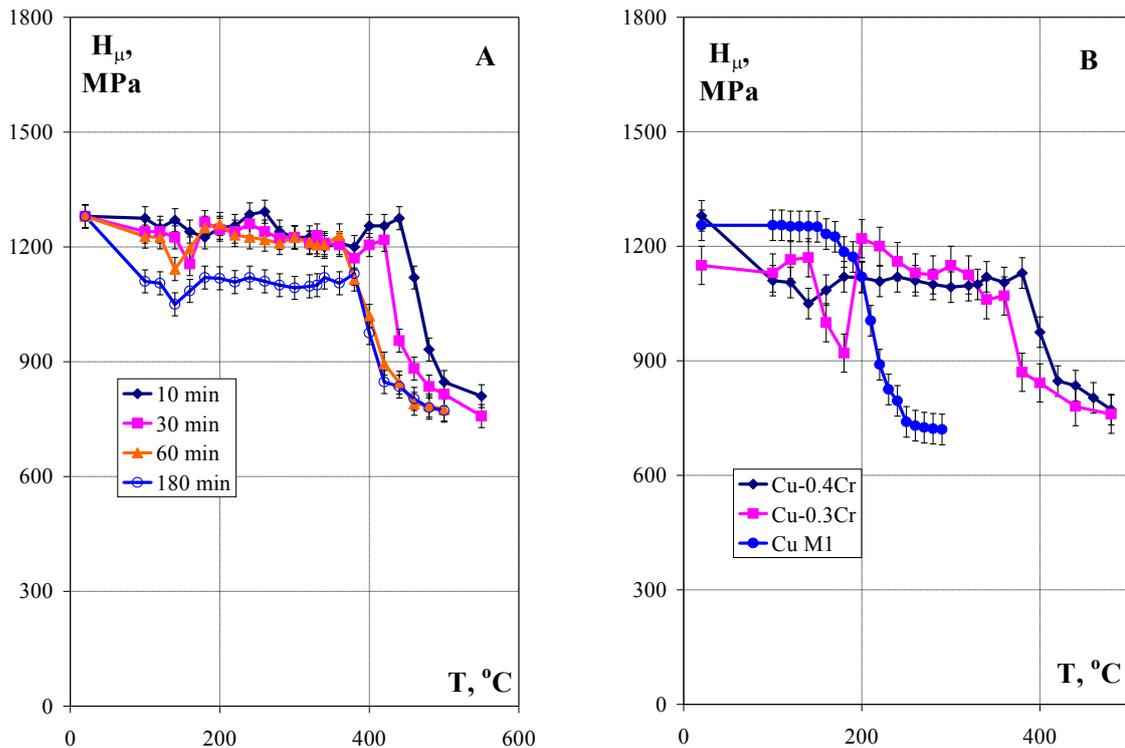


Рисунок 3.2.3 Зависимости микротвердости НМК сплава Cu-0.4Cr (N=10) от температуры 10-, 30-, 60- и 180-минутного отжига (а), и зависимости микротвердости от температуры 1-часового отжига НМК меди М1 (N=12) и НМК хромовых бронз Cu-0.3Cr, (N=10) и Cu-0.4Cr, (N=10) (в)

Процесс роста зерен в случае НМК сплавов БрХр с содержанием хрома от 0.3 до 0.5% носит аномальный характер (рис. 3.2.4), аналогичный наблюдавшемуся в НМК меди М1 [3.2.4, 3.2.5]. Как видно из представленных рисунков отжиг образцов НМК сплавов БрХр при температурах выше  $T_1$  сопровождается появлением крупных ( $\sim 1 \div 2$  мкм) рекристаллизованных зерен на фоне достаточно стабильной НМК матрицы, средний размер зерна которой составляет  $\sim 0.2 \div 0.3$  мкм.

Обобщая результаты микроструктурных исследований и измерений микротвердости можно сделать вывод о том, что при температуре  $T_1 \sim 180 \div 220$  °C в НМК бронзах начинаются процессы рекристаллизации, приводящие к снижению микротвердости (см. рис. 3.2.3). Однако, начинающийся при этих условиях процесс распада твердого раствора и выделения частиц хрома [3.2.18], проявляющийся в уменьшении удельного электросопротивления (повышении  $\Delta\rho$ ) (рис. 3.2.2), ведет к увеличению микротвердости. Необходимо отметить, что величина микротвердости в интервале температур  $250 \div 350$  °C в пределах экспериментальной ошибки совпадает с величиной микротвердости НМК

сплавов в состоянии после РКУП. Дальнейшее увеличение температуры отжига выше  $T_2 \sim 350 \div 400$  °С приводит к быстрому разупрочнению металла.

Интересно отметить, что увеличение концентрации хрома в твердом растворе приводит к уменьшению величины температуры начала рекристаллизации  $T_1$  на  $40 \div 60$  °С и к увеличению температуры  $T_2$ , при которой в области температур  $350 \div 400$  °С происходит быстрое разупрочнение. Значения температур  $T_1$  при различных временах изотермических выдержек для НМК сплавов с 0.3 и 0.4% хрома представлены в табл. 3.2.3. Зависимости температура  $T_1$  и  $T_2$  от концентрации хрома представлены на рис. 3.2.5.

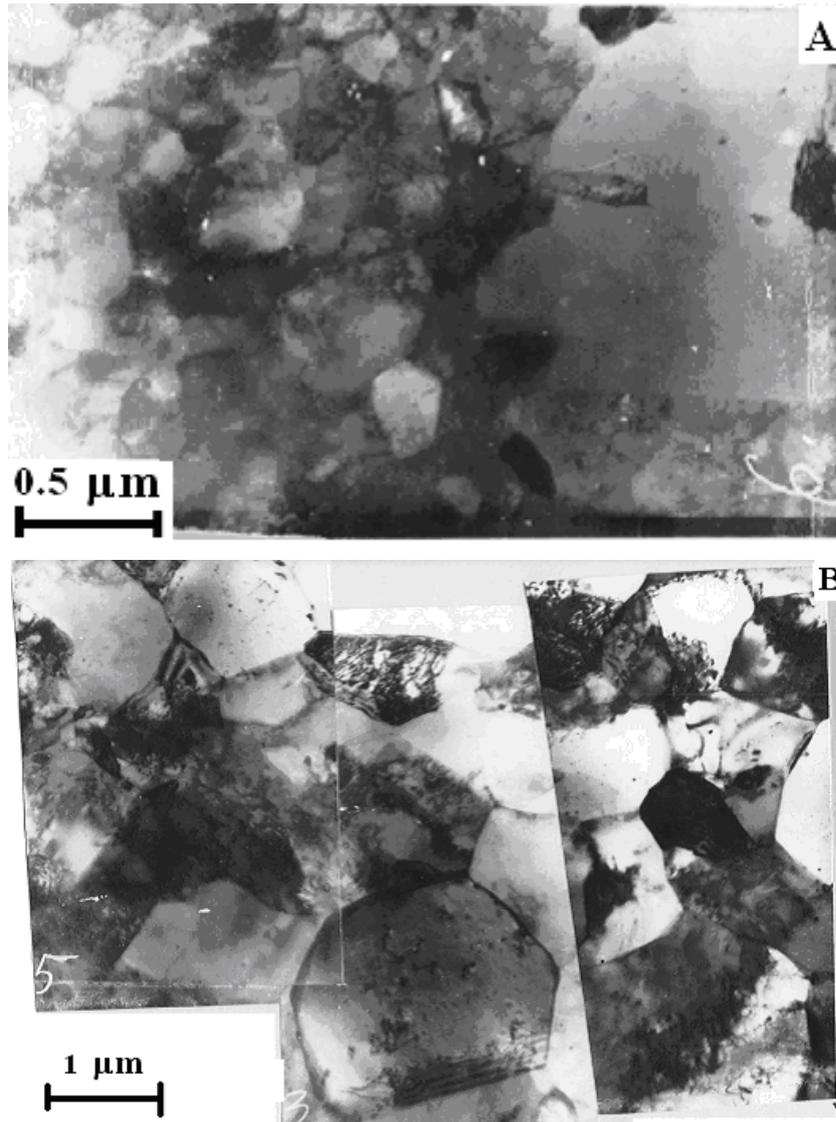


Рисунок 3.2.4 Микроструктура НМК хромовой бронзы БрХр-0.4 (Cu-0.4%Cr) в состоянии после РКУП и отжига: А - 350 °С (1 ч); Б - 350 °С (10 ч). ПЭМ

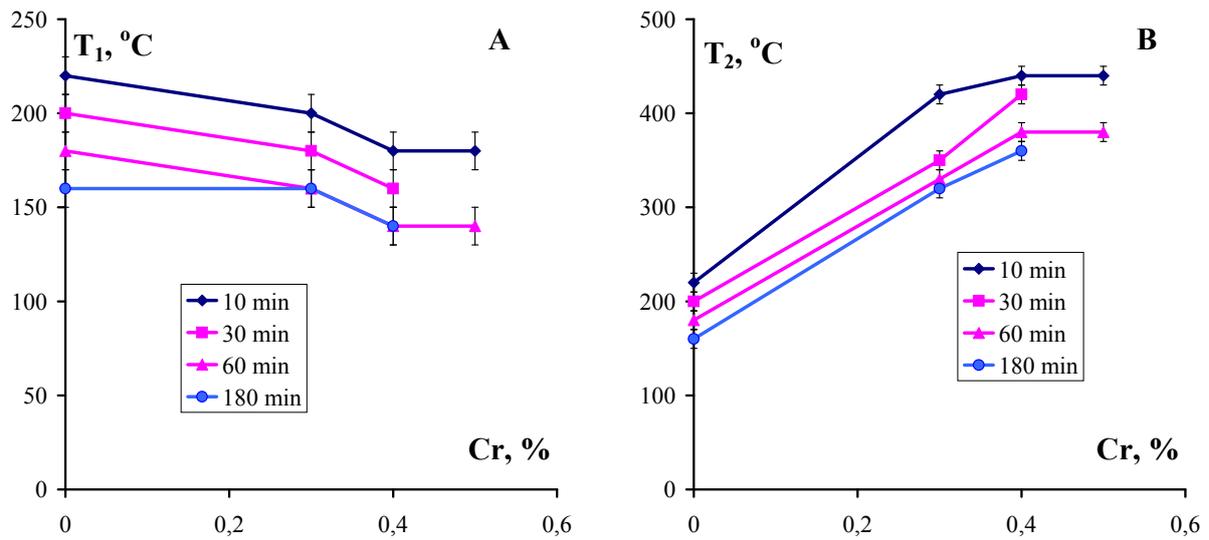


Рисунок 3.2.5 Зависимость температур  $T_1$  (а) и  $T_2$  (в) от концентрации хрома в НМК меди при разных временах отжига

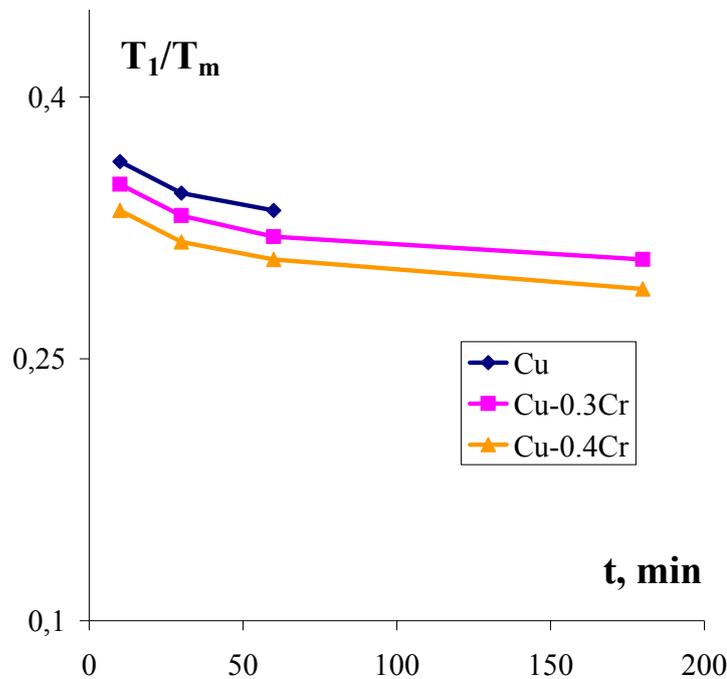


Рисунок 3.2.6 Зависимости величины  $T_1$  от времени отжига для НМК меди и сплавов БрХр-0.3 и БрХр-0.4

На рис. 3.2.6 представлены зависимости температуры  $T_1$  от времени изотермического отжига. Из рисунка следует, что увеличение времени изотермической выдержки от 10 до 180 минут приводит к снижению ТНР в НМК сплаве с 0.3%Cr от 220 до 160 °C и в НМК сплаве с 0.4%Cr от 180 до 140 °C.

На рис. 3.2.7 представлена зависимость удельного электросопротивления  $\Delta\rho = \rho_{исх} - \rho(t)$  и микротвердости НМК сплава с 0.4% хрома от температуры 1-часового изотермического отжига. Как видно из рисунка, температура начала разупрочнения НМК сплава  $T \sim T_1$  соответствует температуре начала изменения УЭС.

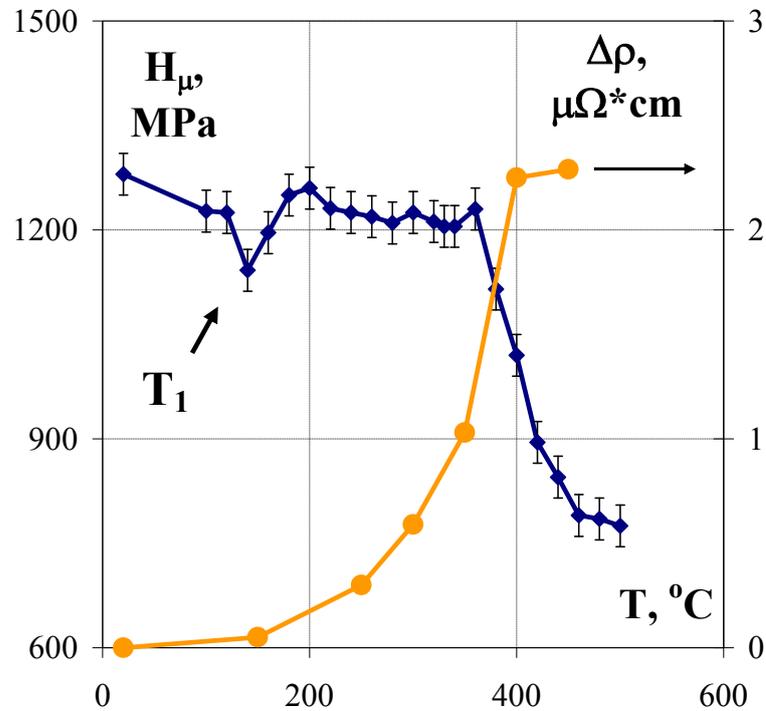


Рисунок 3.2.7 Зависимость микротвердости и удельного электросопротивления НМК сплава Cu-0.4Cr (N=10) от температуры 1-часового отжига

### 3.2.4 Модель влияния атомов примеси на ТНР НМК металлов

В [3.2.14] была предложена модель ТНР в чистых металлах. В соответствии с этой моделью необходимым условием для начала движения границы зародыша рекристаллизации является снижение плотности распределенных в ней дислокаций до некоторого порогового значения, при котором миграционная подвижность дислокаций становится сопоставимой с подвижностью самой границы. Уменьшение плотности дислокаций в границах зерен осуществляется за счет диффузионно-контролируемых процессов ухода и перераспределения неде локализованных и делокализованных дислокаций в границе и зависит от величины коэффициента диффузии в неравновесной границе зерна.

Выражение для ТНР ( $T_r$ ) в случае чистых металлов при заданном времени изотермической выдержки  $t^*$ , полученное в [3.2.14], имеет вид:

$$\frac{T_r}{T_m} = \frac{Q_b/kT_m - \chi_1 \Delta\alpha(w^\Sigma)}{\ln z - \chi_2 \Delta\alpha(w^\Sigma)} \quad (3.2.1)$$

$$\text{где } \chi_1 = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left( A_1 + \frac{A_2}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha^*}} \right), \quad \chi_2 = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left( B_1 + \frac{B_2}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha^*}} \right), \quad z = \left( \frac{\delta D_{b0}}{A'd_0^3} \right) \left( \frac{t^*}{\ln(\omega_0/\omega^*)} \right) \left( \frac{G\Omega}{kT} \right),$$

$A_1=2\pi(\lambda\rho b^3+\gamma_{S/L}^0 b^2-\gamma_0 b^2/2)/kT_m$ ;  $A_2=4\pi\gamma_{S/L}^0 b^2/kT_m$ ;  $B_1=2\pi(\lambda\rho b^3/T_m+S_{S/L} b^2)/k$ ;  $B_2=4\pi S_{S/L} b^2/k$ . (Расшифровка обозначений и характерные значения важнейших величин, входящих в (3.2.1), приведены в табл. 3.2.1).

В соответствии с [3.2.14] величина  $\Delta\alpha(w^\Sigma)$  в уравнении (3.2.1) - свободный объем, внесенный дислокациями в границу зерна. Величина  $\Delta\alpha(w^\Sigma)$  пропорциональна суммарной плотности ДОН  $\rho_b$  и плотности скользящих компонент вектора Бюргера делокализованных дислокаций  $w_t$  [3.2.14]. Плотность дислокаций в границах зерен зависит от диффузионных характеристик границ зерен, а также от времени и температуры отжига материала. Кинетика изменения плотности дефектов в чистых металлах в зависимости от указанных факторов подробно описана в [3.2.14].

Как известно, примесные атомы, сегрегирующие на границах зерен, изменяют диффузионные свойства границ [3.2.13]. В соответствии с [3.2.13], в твердом растворе замещения примесь с атомным объемом, превышающим объем атома матрицы, уменьшает свободный объем границы ( $\Delta\alpha<0$ ), и, соответственно, понижает коэффициент диффузии в равновесных границах зерен  $D_b$ , а примесь, имеющая атомный объем меньше объема атома матрицы, увеличивает свободный объем границы ( $\Delta\alpha>0$ ), и, соответственно, повышает  $D_b$ .

Изменение диффузионных свойств границ зерен при наличии в границах примесей приводит к изменению кинетики всех зернограничных процессов. В частности, изменяется скорость «ухода» дислокаций из границ зерен. Эти изменения в первом приближении можно учесть, подставляя в уравнения (3.2.3) - (3.2.5) вместо обычных значений коэффициента зернограничной диффузии  $D_b$ , выражения для  $D_b(C_b)$ .

В соответствии с [3.2.13], коэффициент зернограничной диффузии при небольшой концентрации примесей, определяется по формуле:

$$D_b(C_b) = D_b \exp(\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b) \quad (3.2.2)$$

где величина  $\alpha_b$  описывается выражением:

$$\alpha_b^{-1} = (\chi_1/kT) - \chi_2 \quad (3.2.3)$$

Таблица 3.2.1 Значения параметров, используемых при расчетах

Параметр	Обозначение	Величина
Температура рекристаллизации чистой меди	$T_r/T_m$	0.334
Энергия активации самодиффузии в равновесных границах зерен	$Q_b/kT_m$	9 [3.2.22]
Предэксп. множитель коэффициента зернограничной диффузии ( $10^{14} \cdot \text{м}^3/\text{с}$ )	$\delta D_{b0}$	5.0 [3.2.22]
Исходный размер зерна (мкм)	$d_0$	0.2
Вектор Бюргерса ( $\text{м} \cdot 10^{10}$ )	$b$	2.56 [3.2.22]
Ширина границы	$\delta$	$2b$ [3.2.19]
Атомный объем ( $\text{см}^3 \cdot 10^{23}$ )	$\Omega$	1.18 [3.2.22]
Температура плавления (К)	$T_m$	1356 [3.2.22]
Модуль сдвига	$G\Omega/kT$	50 [3.2.19]
Радиусы атома (иона) меди (нм)	$r_1$	0.128; 0.098 <sup>+</sup> ; 0.08 <sup>2+</sup> (*)
Отношение исходной и пороговой мощности стыковых дисклинаций	$\omega_0/\omega^*$	10 [3.2.14]
Время отжига (с)	$t$	3600
Относительный свободный объем границы	$\alpha$	0.35
Критический свободный объем границы	$\alpha^*$	0.5 [3.2.19]
Избыточный свободный объем границы в чистой меди	$\Delta\alpha(w)$	$2.3 \cdot 10^{-2}$
Величина объемного расширения при плавлении	$V_m$	0.043
Удельная теплота плавления	$\lambda$	$\lambda\rho b^3=1.64 kT_m$
Плотность	$\rho$	
Энтальпия поверхности жидкость-кристалл	$\gamma_{S/L}^0$	$\gamma_{S/L}^0 b^2=0.9 kT_m$
Энтропия поверхности жидкость-кристалл	$S_{S/L}$	$S_{S/L} b^2=0.767k$
Свободная энергия S-фазы границы	$\gamma_0$	$\gamma_0 b^2 \sim 1.95 kT_m$
Численный параметр	$A^1$	10
Коэффициент распределения хрома в меди	$K$	0.4
Радиусы атома (иона) хрома (нм)	$r_2$	0.127; 0.083 <sup>2+</sup> ; 0.064 <sup>3+</sup> (*)

(\*) – значения, принятые при моделировании

Величина изменения относительного свободного объема  $\Delta\alpha(C_b)$  границы, связана с концентрацией примесных атомов  $C_b$  на границе зерна соотношением [3.2.13]:

$$\Delta\alpha(C_b) = (\Delta V/V_m)C_b \quad (3.2.4)$$

Здесь  $V_m$  - скачок объема при плавлении [3.2.19],  $\Delta V$  - изменение свободного объема границы, приходящееся на один атом примеси [3.2.13]. Для атомов примеси замещения величина  $\Delta V$  определяется разностью объемов атомов примеси  $V_2$  и собственных атомов границы  $V_1$  [3.2.13]

$$\Delta V = (V_2 - V_1)/V_1 = 1 - (r_2/r_1)^3 \quad (3.2.5)$$

для атомов примеси внедрения:

$$\Delta V = V_2/V_1 = (r_2/r_1)^3 \quad (3.2.6)$$

Как показано в [3.2.13], концентрацию атомов  $C_b$  в границах зерен можно выразить через объемную концентрацию  $C$  с помощью коэффициента распределения  $K$  [3.2.20]:

$$C_b = \alpha C / K \quad (3.2.7)$$

Подставляя в выражение для ТНР чистых металлов (3.2.1) вместо  $\Delta\alpha(w^\Sigma)$  величину  $\Delta\alpha_c$ , представляющую собой сумму изменения свободного объема вызванного дислокациями и изменения свободного объема, вызванного атомами примеси  $\Delta\alpha(w^\Sigma(C_b))$ , получим выражение, аналогичное (3.2.1), для ТНР в металле с примесями, в котором вместо  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  и  $z$  следует подставить параметры металлов с примесями  $\chi_1^c$ ,  $\chi_2^c$  и  $z^c$ .

Величины  $\chi_1^c$ ,  $\chi_2^c$  и  $z^c$  вычисляются по приведенным выше формулам (3.2.1), при замене термодинамических параметров чистых металлов на соответствующие параметры металлов с примесями. Таким образом, выражение для ТНР сплава с примесными атомами, увеличивающими свободный объем границы, может быть представлено в виде [3.2.15]:

$$\frac{T_r^{(1)}(C)}{T_m} = \frac{Q_b/kT_m - \chi_1[\Delta\alpha(C_b) + \Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{-\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\}]}{\ln z - \chi_2[\Delta\alpha(C_b) + \Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{-\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\}]} \quad (3.2.8)$$

Выражение для ТНР сплавов с примесными атомами, уменьшающими свободный объем границы, имеет вид [3.2.15]:

$$\frac{T_r^{(2)}(C)}{T_m} = \frac{Q_b/kT_m - \chi_1[\Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\} - \Delta\alpha(C_b)]}{\ln z - \chi_2[\Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\} - \Delta\alpha(C_b)]} \quad (3.2.9)$$

### 3.2.5 Сопоставление с экспериментом

Как известно, коэффициент распределения хрома в меди равен  $\sim 0.4$  [3.2.20]. В соответствии с [3.2.13], это означает, что хром стремится сегрегировать на границах зерен. Известно также, что атомы хрома имеют размер меньший, чем размер атомов меди [3.2.21]

(см. табл. 3.2.1). Таким образом, введение хрома в медь должно приводить к увеличению свободного объема в границах зерен и, в соответствии с (3.2.8), к понижению  $T_r(C)$ . Качественно этот вывод соответствует экспериментально наблюдаемому понижению температуры начала рекристаллизации с введением хрома.

Перейдем теперь к количественному сопоставлению экспериментальных и теоретических значений температуры рекристаллизации в системе Cu-Cr. В выражение (3.2.8), используемое для расчета температуры начала рекристаллизации, входит, на первый взгляд, так много «плохо определенных» параметров, что «подгонка» теоретических значений  $T_r$  к экспериментальным представляется весьма простой задачей. Однако «произвол» в выборе параметров лишь кажущийся.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Численные значения, необходимых для расчетов параметров, приведены в табл. 3.2.1. Все параметры образуют четыре группы. В первую входят хорошо известные термодинамические, упругие и диффузионные константы чистой меди, указанные, например, в [3.2.21-3.2.22]. Во вторую группу – параметры, связанные с термодинамическими и диффузионными свойствами границ зерен в меди, вычисленные в [3.2.19]. В третью группу входят параметры, заданные в модели рекристаллизации чистых металлов и проверенные для чистой меди в работе [3.2.14] при  $t=3600$  с:  $\omega_0/\omega^* \approx 10$ ,  $d_0=0.2$  мкм.

Таким образом, «свободными» параметрами, которые нуждаются в определении в настоящей работе, оказываются величина избыточного свободного объема в границах зерен чистой меди  $\Delta\alpha(w)$  и значение  $\Delta\alpha(C_b)$ , зависящее от отношения ионного радиуса хрома к ионному радиусу меди. Значение  $\Delta\alpha(w)$  нетрудно вычислить, используя выражение для температуры начала рекристаллизации чистой меди  $T_r/T_m$  (3.2.1). Из (3.2.1) следует:

$$\Delta\alpha(w) = \frac{Q_b - (T_r/T_m) \ln z^*}{\chi_1 - (T_r/T_m)\chi_2} \quad (3.2.10)$$

Подставляя в (3.2.10) указанные в табл. 3.2.1 значения параметров и характерную для меди величину  $T_r/T_m=0.334$  [3.2.11, 3.2.14], получим значение  $\Delta\alpha(w)=2.3 \cdot 10^{-2}$ .

Таким образом, отношение радиуса иона хрома к радиусу иона меди  $r_2/r_1$  остается единственным подгоночным параметром модели.

Значения ионного радиуса хрома в меди  $r_2$  и ионного радиуса меди  $r_1$  в присутствии атомов хрома строго не определены. Действительно, в твердом теле значение ионного радиуса примеси зависит от многих факторов: от значения ионного радиуса материала матрицы, от зарядов ионов и т.д. [3.2.23]. Поэтому значения этих величин могут

изменяться в достаточно широких пределах. Из нескольких табличных значений, приведенных в работе [3.2.21], мы выбрали  $r_1=0.08$  нм и  $r_2=0.064$  нм. Подставляя эти значения в выражение для температуры рекристаллизации при остальных значениях параметров, приведенных в табл. 3.2.1, можно определить значение  $T_r(C)$  при любой малой концентрации хрома и, в частности, при  $C=0.3\%$  и  $0.4\%$  (см. табл. 3.2.2). Выражение (3.2.8) позволяет также вычислить величину  $T_r$  при различных временах отжига (см. табл. 3.2.3) чистой меди и сплавов системы Cu-Cr. Хорошее соответствие полученных теоретических и экспериментальных значений  $T_r$  (см. табл. 3.2.3) при наличии лишь одного подгоночного параметра свидетельствует о разумности предложенной модели.

Таблица 3.2.2 Экспериментальные и теоретические значения температуры рекристаллизации в сплаве системы Cu-Cr с различной концентрацией хрома

Параметры сплава					Теория	Эксперимент
C, %	C <sub>b</sub> , %	$\Delta\alpha$ (C)	$\Delta\alpha^\Sigma$ (C)	$\alpha_b^{-1}(T_r)$	$T_r/T_m$	$T_r/T_m$
0.3	0.26	$3 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	85.1	0.32	0.319
0.4	0.35	$4.05 \cdot 10^{-2}$	$4.07 \cdot 10^{-2}$	117	0.307	0.305

Таблица 3.2.3 Экспериментальные и теоретические значения температуры начала рекристаллизации в НМК меди М1 и НМК хромовых бронзах

Материал	время отжига, мин	Эксперимент		Теория
		$T_r, ^\circ\text{C}$	$T_r^{\text{exp}}/T_m$	$T_r^{\text{th}}/T_m$
НМК Cu М1 (N=12)	10	220	0.364	0.363
	30	200	0.349	0.345
	60	180	0.334	0.335
НМК Cu-0.3%Cr (N=10)	10	200	0.364	0.350
	30	180	0.349	0.332
	60	160	0.319	0.320
	180	160	0.319	0.307
НМК Cu-0.4%Cr (N=10)	10	180	0.334	0.335
	30	160	0.319	0.317
	60	140	0.305	0.307
	180	140	0.305	0.290

## ПРИЛОЖЕНИЕ. ПРИМЕНЕНИЕ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Сверхпластичность – способность материала с определенной структурой при оптимальных температурно-скоростных условиях испытывать очень большие (несколько сотен процентов) деформации без разрушения.

Высокоскоростная сверхпластичность (ВССП) - способность поликристаллических материалов проявлять при испытаниях на растяжение большие пластические деформации (порядка нескольких сотен процентов) при высоких скоростях деформации (выше  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) и малых механических напряжениях. ВССП наблюдается в сравнительно узком температурно-скоростном интервале, параметры которого зависят от структуры материала.

Уникальные свойства и возможности материалов, обладающих эффектом сверхпластичности, иллюстрируются рис. П1-П4.

Примеры промышленного применения нано- и микрокристаллических материалов приведены в табл. П1.

Наиболее перспективным методом получения готовых изделий из материалов, обладающих эффектом сверхпластичности, является сверхпластическая формовка (СПФ). Примеры таких изделий приведены на рис. П5-П7.

### Достоинства СПФ-процесса:

1. Сокращение цены
2. Снижение веса
3. Упрощение технологического процесса
4. Возможность изготовления изделий сложной формы

### СПФ – материалы:

Магний      AZ 31, MA 2-2

Алюминий   AA 5083, 7475

Титан        Ti 6-4, BT6, Ti6-2-4-2,  $\beta$  21 S, SP 700, Ti 6-22-22

Ti-Al         $\gamma$ -TiAl

Никель      INCONEL 718

Таблица П1. Промышленное применение наноматериалов

Материалы	Область применения	Потенциальные заказчики
Высокопрочные магниевые сплавы с эффектом сверхпластичности	Детали кузова автомобиля Элементы двигателя Корпуса электронных приборов: корпуса ноутбуков, сотовых телефонов и пр.	Предприятия авиакосмического комплекса Предприятия автомобильной промышленности Предприятия электронной промышленности
Высокопрочные алюминиевые сплавы с эффектом высокоскоростной сверхпластичности	Элементы фюзеляжа, обтекатели Элементы корпуса и переборки	Предприятия авиакосмического комплекса Судостроительные предприятия
Высокопрочные титановые сплавы	Крепеж	Предприятия авиакосмического комплекса
Поршневые сплавы с уникальными механическими свойствами	Высокопрочные и высокоресурсные поршни двигателей внутреннего сгорания	Предприятия автомобильной промышленности Моторостроительные предприятия

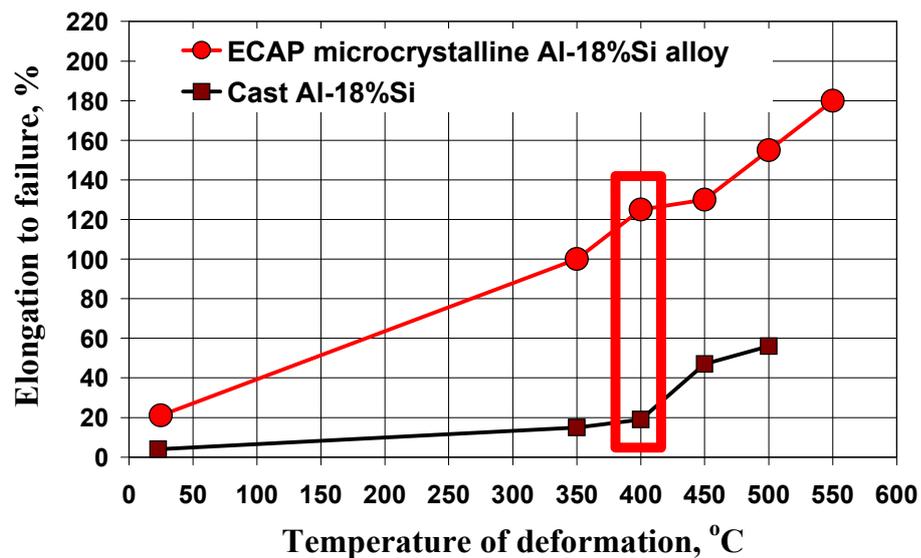


Рисунок П1 Пластические характеристики литого и НМК сплава Al-18%Si

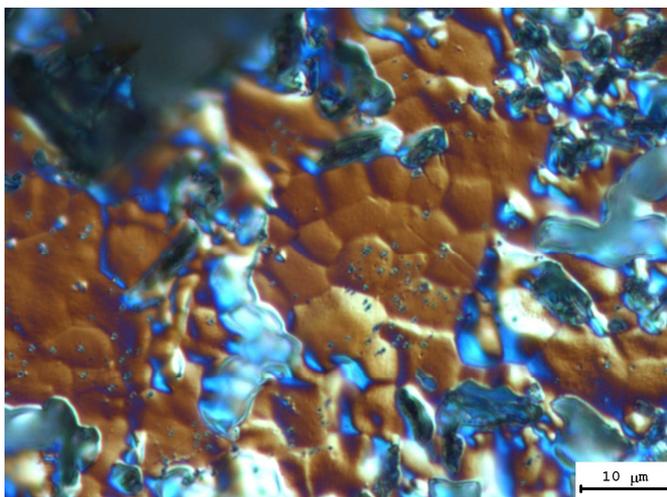
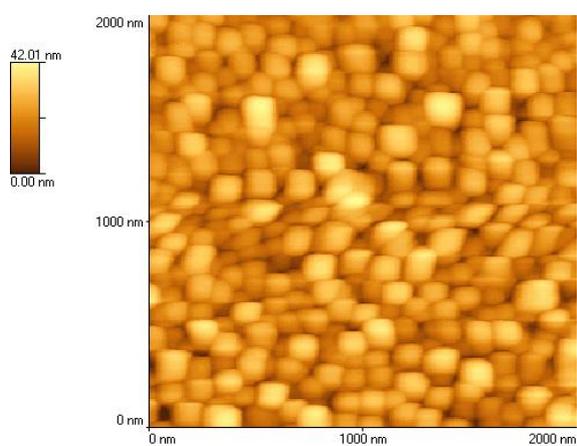
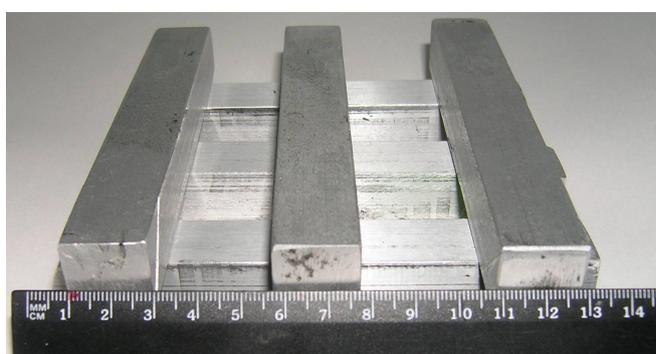


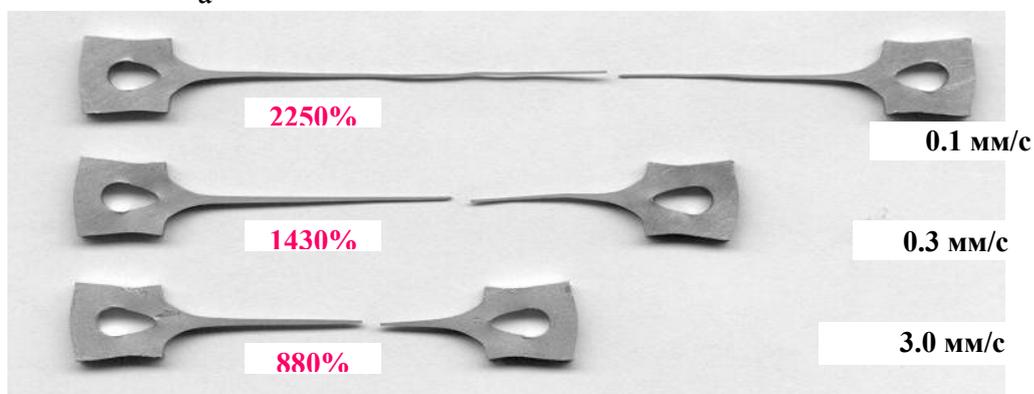
Рисунок П2 Ультрамелкозеренная структура НМК сплава Al-18%Si



а



б



в

Рисунок П3 Образцы НМК сплава Al-4.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr после высокоскоростной сверхпластической деформации при T=450 °C



Рисунок П4 Высокопрочный микрокристаллический магниевый сплав ZK60. Деталь изготовлена объемной штамповкой (скорость - 1 мм/с, температура - 240 °С)



а



б

Рисунок П5 Сверхпластическая формовка детали для Aston Martin Vanquish, выполненной из Al сплава



«Полусферы», Ti 6-4



«Двойное колено», Ti SP 700

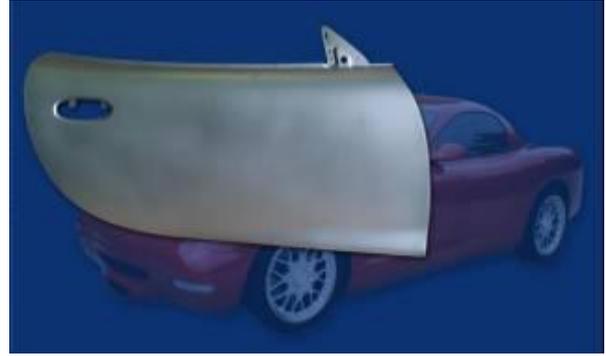


«Футляр», Ti 6-4, CRES.

Рисунок П6 Сверхпластическая формовка титановых деталей



Внутренняя панель двери Panoz Esperante



Дверь Panoz Esperante



Бензобак



Обтекатели



Передние и задние крылья Morgan Cars  
Рисунок П7 Сверхпластическая формовка магниевых деталей

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Литература к п. 1.1 главы 1

- 1.1.1. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов: Пер. с англ. - М., 1972.
- 1.1.2. Иоффе А.Ф. Физика кристаллов. - М.: Л., 1929.
- 1.1.3. Bausch K. Zeitschrift fur Physik. - 1935. v. 93, N. 7-8, pp. 479-506.
- 1.1.4. Смирнов Б.И. Кристаллография. -1968, т. 13, №4, с. 721-722
- 1.1.5. Сегал В.М. Методы исследования напряженно-деформированного состояния в процессах пластического формоизменения: Дисс. д-ра техн. наук. Мн., 1974
- 1.1.6. DeChiffre L. Int. J. Machine Tool Des. Res. - 1976, v. 16, N. 2, pp. 137-144.
- 1.1.7. DeChiffre L. Wire Industry. - 1977, v. 44, N. 523, pp. 407-408.

### Литература к п. 1.2 главы 1

- 1.2.1. Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Копылов В.И., Мулюков Р.Р. Формирование субмикрозернистой структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования. - Изв. АН СССР Металлы, 1992, № 5, с. 96-101.
- 1.2.2. Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р. Структура и свойства металлических материалов с субмикрокристаллической структурой. - Физика металлов и металловедение, 1992, №4, с. 70-86.
- 1.2.3. Mishin O.V., Gertsman V.Y., Valiev R.Z. and Gottstein G. Grain boundary distribution and texture in ultrafine grained copper produced by severe plastic deformation. – Scripta Mater., 1996, v. 35, No.7, pp. 873-878.
- 1.2.4. Вергазов А.Н., Рыбин В.В. Методика кристаллографического анализа структуры металлов и сплавов в практике электронной микроскопии. - Л.: ЛДНТП, 1984, - 40 с.
- 1.2.5. Рыбин В.В., Воронина Е. В. - Заводская лаборатория, 1979, №12, с. 1115-1124.

### Литература к п. 2.1 главы 2

- 2.1.1 Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. - М.: Логос, 2000, - 272 с.
- 2.1.2 Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. и др. Рекристаллизация в микрокристаллических меди и никеле, полученных методами РКУ-прессования. - ФММ, 2003, т. 96, №5, с. 51-60.

- 2.1.3 Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В. и др. Аномальный рост зерен в нано- и микрокристаллических металлов, полученных методами РКУ-прессования. Часть I-II. – Материаловедение, 2003, №4, с. 9-18, 2003, №5, с. 12-23.
- 2.1.4 Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Губернаторов В.В., Чащухина Т.И. О термической стабильности микрокристаллической структуры в однофазных металлических материалах. - ДАН, 2002, т. 386, №2, с. 180-183.
- 2.1.5 Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилюгин В.П., Кузнецов Р.И., Дегтярев М.В. Особенности низкотемпературной рекристаллизации никеля и меди. - ФММ, т. 62, 1986, с. 566-570.
- 2.1.6 Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. - Минск: Наука и техника. 1994, - 232 с.
- 2.1.7 Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов.– М: Металлургия, 1967, - 404 с.
- 2.1.8 Гаген-Торн К.В. Влияние примесей на свойства нелегированной меди. - М.:ЦНИИЭИМЦМ, 1979, - 28с.

#### **Литература к п. 2.2 главы 2**

- 2.2.1 Нохрин А.В., Макаров И.М. Методика исследования зеренной структуры нано- и микрокристаллических металлов методом атомно-силовой микроскопии. - Заводская лаборатория, 2002, т. 68, №1, с. 70-79.

#### **Литература к п. 2.5 главы 2**

- 2.5.1 Копылов В.И., Макаров И.М., Нестерова Е.В., Рыбин В.В. Кристаллографический анализ субмикрокристаллической структуры, полученной РКУ-прессованием высокочистой меди. - Вопросы материаловедения, 2002, №1(29), с. 273-278.
- 2.5.2 Рыбин В.В. Закономерности формирования мезоструктур в ходе развитой пластической деформации. - Вопросы материаловедения, 2002, №1, с. 11-34.
- 2.5.3 Чувильдеев В.Н. Микромеханизм деформационно-стимулированной зернограничной самодиффузии. Часть 1-3. – ФММ, 1996, т. 81, №5, с. 5-13; №6, с. 5-13; т. 82, №1, с. 106-115.
- 2.5.4 Perevezentsev V.N., Rybin V.V., Chuvildeev V.N. The theory of structural superplasticity. Part I-IV. - Acta Metall. Mater., 1992, v. 40, №5, pp. 887-923.
- 2.5.5 Перевезенцев В.Н., Пирожникова О.Э., Чувильдеев В.Н. Рост зерен при сверхпластической деформации конструкционных керамик. - Неорганические материалы, 1993, т. 29, №3, с. 421.

- 2.5.6 Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Чувильдеев В.Н. Накопление дефектов на границах зерен и предельные характеристики структурной сверхпластичности. - Поверхность. 1983, №10, с. 108-115.
- 2.5.7 Чувильдеев В.Н., Пирожникова О.Э., Петряев А.В. Микромеханизмы зернограницного возврата при отжиге после деформации. Часть I-II. - ФММ, 2001, т. 92, №6, с. 14-19; 2001, т. 92, №6, с. 20-26.

### **Литература к п. 2.6 главы 2**

- 2.6.1 Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И. Температура начала рекристаллизации в микрокристаллических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования. – Известия РАН. Металлы, №3, 2003, с. 27-37.
- 2.6.2 Чашухина Т.И., Дегтярев М.В., Воронова Л.М. и др. Влияние способа деформации на изменение твердости и структуры армко-железа и конструкционной стали при деформировании и последующем отжиге. - ФММ, 2001, т. 91, №5, с. 75-83.
- 2.6.3 Исламгалиев Р.К., Пышминцев И.Ю., Хотинков В.А. и др. Механическое поведение ультрамелкозернистого армко-железа. - ФММ, 1998, т. 86, вып. 4, с. 115-123.
- 2.6.4 Иванов В.И., Осипов К.А. Возврат и рекристаллизация в металлах при быстром нагреве. - М.: Наука, 1964, - 187 с.
- 2.6.5 Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. - Челябинск.,Металлургия,1989, - 328 с.
- 2.6.6 Battezzati L., Greer A.L. The viscosity of liquid metals and alloys. - Acta Metall., 1989, vol. 37, No.7, pp. 1791-1802.
- 2.6.7 Mughrabi H., Hoppel H.W., Kautz M., Valiev R.Z. Annealing treatments to enhance thermal and mechanical stability of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation. – Zeitschrift fur Metallkunde, 2003, No.10, pp. 1079-1083.
- 2.6.8 Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Копылов В.И., Мулюков Р.Р. Формирование субмикрозернистой структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования. – Известия АН СССР, Металлы, 1992, №5, с. 96-101.
- 2.6.9 Пышминцев И.Ю., Валиев Р.З., Александров И.В. и др. Особенности механического поведения меди с субмикрокристаллической структурой. – ФММ, 2001, т. 92, №1, с. 99-106.

- 2.6.10 Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В. Влияние состояния границ и размера зерен на механизмы ползучести субмикрористаллического никеля. – ФММ, 2001, т. 91, №5, с. 107-112.

### **Литература к п. 3.1 главы 3**

- 3.1.1. Машиностроение: Энциклопедия. Т. II—3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / Под общей ред. И.Н. Фридляндера. М.: Машиностроение, 2001, - 880 с.
- 3.1.2. Nieh T.G., Wadsworth J., Sherby O.D. Superplasticity in metals and ceramics. Cambridge Univ. Press., 1997, - 321 p.
- 3.1.3. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981, - 168 с.
- 3.1.4. Микляев П.Г. Механические свойства легких сплавов при температурах и скоростях обработки давлением: Справ. М.: Металлургия, 1994, - 280 с.
- 3.1.5. Kopylov V.I. Application of ECAP-technology for producing nano- and microcrystalline materials. - Investigations and applications of severe plastic deformation. NATO ASI. Ser.3. High Technology. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2000, v. 80, pp. 23-27.
- 3.1.6. Mabuchi M., Iwasaki H., Yanase K., Higashi K. Low temperature superplasticity in an AZ91 magnesium alloy processed by ECAE. - Scripta Materialia, 1997, v.36, pp. 681-686.
- 3.1.7. Kubota K., Mabuchi M., Higashi K. Review processing and mechanical properties of fine-grained magnesium alloys - J. Mater. Sci., 1999, v. 34, pp. 2255-2262.
- 3.1.8. Mukai T., Yamanoi M., Watanabe H., Higashi K. Ductility enhancement in AZ31 magnesium alloy by controlling its grain structure - Scripta Materialia, 2001, v. 45, pp. 89-94.
- 3.1.9. Watanabe H., Mukai T., Ishikawa K., Higashi K. Low temperature superplasticity of a fine-grained ZK60 magnesium alloy processed by equal-channel angular extrusion - Scripta Materialia, 2002, v. 46, pp. 851-856.
- 3.1.10.Сб. тр. VI Междунар. конф. «Магниеые сплавы и их применение» / Под ред. К.У. Кайнера. Вейнхейм, 2004, - 1064 с.
- 3.1.11.Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994, - 232 с.
- 3.1.12.Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Наука, 2004, - 325 с.

- 3.1.13. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Грязнов М.Ю., Сысоев А.Н. Низкотемпературная сверхпластичность микрокристаллических высокопрочных магниевых сплавов, полученных по технологии равноканального углового прессования – ДАН, 2003, т. 391, №1, с. 47-50.
- 3.1.14. Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I. Zeiger W. A theory of nonequilibrium grain boundaries and its applications to nano- and microcrystalline materials processed by ECAP - Ann. Chim. Sci. Mater., 2002, v. 27(3), pp. 55-64.
- 3.1.15. Ke T.S. Micromechanism of grain boundary relaxation in metals. - Scripta Metallurgica, 1990, v. 24, pp. 347-52.
- 3.1.16. Грязнов М.Ю., Сысоев А.Н., Чувильдеев В.Н. Внутреннее трение в микрокристаллических металлах. Ч. 1. Экспериментальные исследования микрокристаллических меди и никеля. – Материаловедение, 1999, №6, с. 32-39.
- 3.1.17. Грязнов М.Ю., Сысоев А.Н., Чувильдеев В.Н. Внутреннее трение в микрокристаллических металлах. Ч. 2. Модель зернограничного внутреннего трения. – Материаловедение, 1999, №7, с. 8-15.
- 3.1.18. Метод внутреннего трения в металлургических исследованиях: Справ. / Под ред. М.С. Блантера, Ю.В. Пигузова. – М.: Металлургия, 1991, - 248 с.
- 3.1.19. Магниевые сплавы: Справ. Т. 1. Металловедение магния и его сплавов / Под ред. М.Б. Альтмана и др. – М.: Металлургия, 1978, - 232 с.
- 3.1.20. Watanabe H., Mukai T., Higashi K. Superplasticity in a ZK60 magnesium alloy at low temperatures. - Scripta Materialia, 1999, v. 40, pp.477-484.
- 3.1.21. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. – Челябинск: Металлургия, 1989, - 328 с.
- 3.1.22. Galiyev A., Kaibyshev D., Gottstein G. Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60. - Acta Materialia, 2001, v. 49, pp.1199-1207.
- 3.1.23. Чувильдеев В.Н., Петряев А.В. Ускорение зернограничной диффузии при сверхпластической деформации – ФММ, 2000, т. 89, №2, с. 24-28.

### **Литература к п. 3.2 главы 3**

- 3.2.1. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994, - 232 с.
- 3.2.2. Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И. Известия РАН. Металлы, 2003, т. 3, с. 27.

- 3.2.3. Чашухина Т.И., Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Давыдова Л.С., Пилюгин В.П. ФММ, 2001, т. 91, вып. 5, с. 75.
- 3.2.4. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В., Макаров И.М., Малашенко Л.М., Кукареко В.А. Материаловедение, 2003, вып. 4, с. 9.
- 3.2.5. Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н., Макаров И.М., Лопатин Ю.Г., Копылов В.И. Известия РАН. Металлы, 2003, вып. 5, с. 63.
- 3.2.6. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Губернаторов В.В., Чашухина Т.И. Доклады РАН. 2002, т. 386, вып. 2, с. 180.
- 3.2.7. V.N. Chuvildeev, V.I. Kopylov, W.Zeiger. Ann. Chim. Sci. Mat., 2002, т.27, вып.3, с. 55.
- 3.2.8. Рекристаллизация металлических материалов / Пер. с нем. под ред. Ф. Хеснера. – М.: Металлургия, 1986, - 352 с.
- 3.2.9. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000, - 272 с.
- 3.2.10. Furukawa M., Iwahashi Y., Horita Z., Nemoto M., Tsenev K., Valiev R.Z., Langdon T.G. Acta Mater., 1997, т. 45, с. 4751.
- 3.2.11. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1967, - 404 с.
- 3.2.12. Мартин Дж. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов. М.: Металлургия, 1983, - 167 с.
- 3.2.13. Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н. ФММ, 1999, т. 88, вып. 1, с. 74.
- 3.2.14. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Макаров И.М. ФММ, 2003, т. 96, вып. 6, с. 9.
- 3.2.15. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. ФММ, 2001, т. 92, вып. 2, с. 14.
- 3.2.16. Нохрин А.В., Макаров И.М. Заводская лаборатория, 2002, №1, с. 70.
- 3.2.17. Шматко О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов. Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1987, - 325 с.
- 3.2.18. Розенберг В.М., Дзутцев В.Т. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди. Справочник. – М.: Металлургия, 1989, - 326 с.
- 3.2.19. Чувильдеев В.Н. ФММ, 1996, т. 81, вып. 4, с. 53.
- 3.2.20. Кристаллизация из расплавов. Справочник / Под ред. К. Хайма, Э. Бурига. – М.: Металлургия, 1989, - 160 с.
- 3.2.21. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991, - 1232 с.
- 3.2.22. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989, - 328 с.
- 3.2.23. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988, - 296 с.