

Федеральное агентство по образованию

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»

Инновационная образовательная программа Нижегородского университета:

Образовательно-научный центр

«Информационно-телекоммуникационные системы:

физические основы и математическое обеспечение»

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

СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОГО
ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Учебное пособие

Нижний Новгород

Издательство Нижегородского госуниверситета

2006

ББК 22.37

УДК 539.2, 548.53, 620.1, 669.3

С

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

Стабильность структуры нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. Учебное пособие / Под общей ред. В.Н. Чувильдеева. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. 189 с.

ISBN 5-85746-946-5

Учебное пособие посвящено описанию термической стабильности структуры 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 и распада твердого раствора в нано- и микрокристаллических металлах и сплавах.

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

ISBN 5-85746-946-5

***Издано в рамках Инновационной образовательной программы ННГУ:
Образовательно-научный центр «Информационно-телекоммуникационные
системы: физические основы и математическое обеспечение»***

ББК 22.37

© Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Пирожникова О.Э., Смирнова Е.С. и др., 2006

© Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	8
Глава 1. Границы зерен как особый элемент структуры НМК материалов	11
1.1. Введение	11
1.2. Структура и энергия равновесных границ зерен	13
1.2.1. Экспериментальные данные о свободной энергии и энтропии границ	13
1.2.2. Модель структуры, энергии и энтропии границ зерен	14
1.2.3. Сопоставление с экспериментом	22
1.3. Диффузия в равновесных границах зерен	25
1.3.1. Экспериментальные данные и теоретические представления	25
1.3.2. Модель самодиффузии в равновесных границах зерен	27
1.3.3. Сопоставление с экспериментом I. Влияние температуры на диффузию $D_b(T)$. Энергия активации зернограницной самодиффузии Q_b	33
1.3.4. Сопоставление с экспериментом II. Влияние давления на диффузию $D_b(P)$. Активационный объем зернограницной самодиффузии V^*	35
Глава 2. Основные положения теории неравновесных границ зерен	42
2.1. Введение	42
2.2. Структура и диффузионная проницаемость неравновесных границ зерен	44
2.2.1. Экспериментальные данные и теоретические представления	44
2.2.2. Модель неравновесных границ зерен	47
2.2.3. Обсуждение результатов. Влияние избыточного свободного объема на энергию границ γ_b^* и коэффициент зернограницной самодиффузии D_b^*	49
2.3. Структура и диффузионные свойства границ зерен, содержащих внесенные решеточные дислокации	51
2.3.1. Экспериментальные данные и теоретические представления	51
2.3.2. Модель диффузионных свойств границ зерен в области ядра делокализуемой дислокации	52
2.3.3. Сопоставление с экспериментом. Влияние малых деформаций на диффузионные свойства границ зерен	58
2.3.4. Модель диффузионных свойств границ зерен, бомбардируемых потоками решеточных дислокаций	61

2.3.5. Сопоставление с экспериментом. Влияние потоков решеточных дислокаций на диффузионные свойства границ зерен	68
2.4. Подход к решению задач, связанных с поведением неравновесных границ зерен	69
2.4.1. Описание подхода	69
2.4.2. Система основных уравнений теории неравновесных границ зерен	70
Глава 3. Формирование структуры металлов при интенсивной пластической деформации	73
3.1. Введение	73
3.2. Структура материалов, полученных методом равноканального углового прессования (РКУП)	75
3.3. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру металлов и сплавов	79
3.3.1. Модель предела диспергирования	79
3.3.2. Температурная зависимость предельного размера зерен	83
3.3.3. Сопоставление с экспериментом	85
Глава 4. Закономерности распада твердого раствора в НМК материалах	90
4.1. Введение	90
4.2. Феноменология процесса распада твердого раствора	90
4.2.1. Структура	90
4.2.2. Электросопротивление	92
4.2.3. Механические свойства	93
4.3. Теория процесса распада твердого раствора	97
4.3.1. Описание базовой модели	97
4.3.2. Кинетика распада твердого раствора при выделении когерентных частиц с участием дислокаций	102
4.4. Анализ и обсуждение экспериментальных результатов	108
4.4.1. Определение объемной доли выделившихся частиц по результатам измерений электросопротивления	108
4.4.2. Анализ механизмов распада твердого раствора	110
4.4.3. Расчет механических свойств сплавов	114
Глава 5. Закономерности возврата и рекристаллизации в чистых НМК металлах	126

5.1. Введение	126
5.2. Феноменология процесса рекристаллизации НМК металлов	127
5.3. Теория процесса рекристаллизации в НМК металлах	133
5.3.1. Модель зародыша рекристаллизации	133
5.3.2. Модель расчета температуры рекристаллизации	135
5.3.3. Модель аномального роста зерен	140
5.4. Обсуждение и анализ результатов	144
5.4.1. Влияние степени предварительной деформации	144
5.4.2. Влияние времени отжига и скорости нагрева	146
5.5. Сопоставление результатов моделирования с экспериментом	146
Глава 6. Влияние легирующих элементов на стабильность структуры НМК	149
сплавов	
6.1. Влияние легирующих элементов на температуру рекристаллизации	149
металлов	
6.1.1. Введение	149
6.1.2. Модель расчета температуры рекристаллизации в металлах с небольшими добавками легирующих элементов	150
6.1.3. Сопоставление с экспериментом	165
6.2. Влияние малых добавок примеси на термическую стабильность НМК	171
сплавов	
6.2.1. Введение	170
6.2.2. Феноменология термической стабильности НМК сплавов	172
6.2.3. Модель влияния атомов примеси на ТНР НМК сплавов	176
6.2.4. Сопоставление с экспериментом	180
Список рекомендуемой литературы	182
Список условных обозначений	185

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

В пособии рассматривается широкий круг вопросов, связанных с описанием особенностей микроструктуры нового класса материалов – нано- и микрокристаллических (НМК) металлов, полученных методами интенсивного пластического деформирования.

Проблематика, связанная с НМК материалами, 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. Авторы и не ставили перед собой задачу создания исчерпывающего обзора. Главная цель состояла в том, чтобы в рамках единой методологии рассмотреть сложные и разнообразные процессы, влияющие на стабильность структуры НМК материалов, и объяснить наблюдаемые закономерности, основываясь на подходах и методах, развитых 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 рассмотреть каждую тему «со всех сторон»: в каждой главе дан обзор наиболее важных экспериментальных результатов, подробно описана физическая модель явления, приведено обсуждение и, в ряде случаев, сопоставление с экспериментом полученных теоретических результатов.

Результаты, которые легли в основу пособия, получены, главным образом, в лаборатории физики металлов НИФТИ ННГУ в тесном сотрудничестве с ФТИ НАН Беларуси.

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

Выполнению работ весьма способствовала финансовая поддержка со стороны ряда фондов. Авторы выражают признательность за поддержку Международному 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

В последнее десятилетие большое внимание ученых и практиков, занимающихся разработкой новых материалов, привлекли материалы с нано- и микрокристаллической структурой, полученной методами интенсивного пластического деформирования.

Методы интенсивного пластического деформирования и, в первую очередь, равноканальное угловое прессование, позволяют создавать в массивных образцах металлов структуры с размером зерен порядка 100 нм, обладающие целым рядом уникальных свойств. С точки зрения приложений, материалы с такой структурой весьма интересны своими механическими свойствами: они обладают высокой прочностью при комнатных температурах и сверхпластичностью при повышенных температурах. Ряд интересных аномалий обнаружен также в их упругих, демпфирующих, магнитных и электрических свойствах.

Классический подход к объяснению и прогнозированию поведения новых материалов основан на представлениях об определяющем влиянии структуры и, в первую очередь, дефектной структуры материалов на их физико-механические свойства.

В рамках такого подхода первым шагом в изучении НМК материалов должно быть детальное изучение их структуры – зеренной, дислокационной, атомной и выявление специфики этой структуры, выявление ее отличий от структуры «обычных» материалов и структуры «настоящих» наноматериалов. Остановимся на этом вопросе подробнее и, предвзятое изложение, покажем, что с точки зрения основных параметров дефектной структуры НМК материалы занимают промежуточное положение между «обычными» и «нано» материалами. Главной особенностью их структуры, отвечающей за особые свойства этих материалов, являются неравновесные границы зерен.

Зеренная структура. Значения размеров зерен, которые удастся получить при интенсивной пластической деформации, 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 интенсивного пластического деформирования, довольно велика и достигает $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. 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 ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$). Что же касается сравнения этой величины с плотностью дислокаций в наноматериалах, то здесь возникают некоторые трудности, поскольку вопрос о плотности дислокаций в наноматериалах до настоящего времени остается дискуссионным. Очевидно, что в отдельных наночастицах размером $\sim 10\div 50 \text{ нм}$, 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. даже при напряжениях, близких к теоретической прочности, дислокационной петле негде «развернуться». Во-вторых, в мелких частицах дислокации выталкиваются на поверхность мощными силами изображения. Тем не менее, в ряде работ методами высокоразрешающей электронной микроскопии в зернах наноматериалов найдены дефекты, которые интерпретированы как дислокации. В предположении о наличии одной дислокации в каждом сотом или тысячном зерне плотность дислокаций в наноматериалах может достигать значений $\sim 10^{11}\div 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Границы зерен. Объемная доля границ зерен $f \approx \delta/d$, где δ – ширина границы и d – размер зерна, в НМК материалах при $\delta=0.5 \text{ нм}$ и $d=100 \text{ нм}$ составляет $f \approx 5 \cdot 10^{-3} \sim 0.5\%$. В обычных материалах (при $d=10 \text{ мкм}$) эта величина на три порядка меньше, а в наноматериалах с характерным размером зерна $d=10 \text{ нм}$ величина f составляет 5%.

Важно подчеркнуть, что в НМК материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, 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 также неравновесны, но вследствие относительно низкой объемной доли границ неравновесность границ практически не влияет на свойства таких материалов. В «настоящих» наноматериалах, в силу быстрой релаксации неравновесности, обусловленной малой величиной диффузионного пути (малым размером зерна), уровень неравновесности границ зерен, как правило, существенно ниже, чем в НМК материалах.

Электронная и атомная структура. 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 классическая атомная структура решетки, характерная для крупнокристаллических материалов.

Подводя итоги этого краткого анализа, еще раз отметим, что специфика структуры НМК материалов связана с относительно высокой объемной долей границ зерен, и с их неравновесностью. Как будет показано ниже, именно неравновесным состоянием границ обусловлены особенности физико-механических свойств НМК материалов, специфические эффекты в их деформационном поведении и аномалии в эволюции их структуры.

Поскольку ключ к пониманию свойств НМК материалов лежит в описании и объяснении специфики неравновесного состояния границ зерен, детальному освещению этого вопроса посвящены первая и вторая глава настоящего пособия.

В третьей главе обсуждаются вопросы формирования зеренной структуры НМК материалов в процессе интенсивной пластической деформации и рассматривается модель, объясняющая наличие предельного (минимального) размера зерна, формирующегося при интенсивной пластической деформации металлических материалов. Эта модель позволяет установить пределы деформационного диспергирования и определить зависимость размера зерна НМК материалов от скорости деформации, ее температуры и термодинамических параметров металлов, снижением неравновесности границ зерен.

В четвертой главе рассматривается другой фундаментальный вопрос теории стабильности структуры НМК материалов – механизм распада твердых растворов в таких материалах. Обсуждаются результаты экспериментальных исследований процесса распада в модельном алюминиевом НМК сплаве. Обсуждаются аномалии в кинетике распада НМК материала и описывается модель когерентного распада, учитывающая специфику дислокационной структуры НМК материалов и нестабильность их зеренной структуры при нагреве.

В пятой главе рассматриваются проблемы стабильности зеренной структуры НМК металлов. Описан эффект аномального роста зерен при отжиге чистых НМК материалов. Детально рассмотрена модель рекристаллизации в НМК материалах, объясняющая закономерности роста зерен спецификой процессов возврата в неравновесных границах зерен.

В шестой главе обсуждаются проблемы стабилизации структуры НМК сплавов с помощью управления процессами выделения дисперсных частиц второй фазы. Описаны основы теории стабильности микроструктуры квазиоднофазных систем и рассмотрен пример решения практической задачи стабилизации структуры НМК бронзы.

ГЛАВА 1. ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН КАК ОСОБЫЙ ЭЛЕМЕНТ СТРУКТУРЫ НМК МАТЕРИАЛОВ

1.1. Введение

Границы зерен являются важным элементом дефектной структуры поликристаллических материалов. Границы оказывают влияние на многие практически важные свойства металлов, и в первую очередь, на их прочность и пластичность. Особенно важную роль границы зерен играют в нано- и микрокристаллических материалах, полученных методами интенсивного пластического деформирования. В этих материалах макроскопические свойства оказываются зависящими не только от общей протяженности границ (от размеров зерен), но и от микроскопических свойств границ и их структурного состояния. Свойства границ оказывают существенное влияние и на процессы формирования микроструктуры таких материалов, определяя характер процессов возврата, рекристаллизации, сегрегации примесей, коалесценции дисперсных частиц и т.д.

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

Рассматривая проблему описания границ в широком контексте, следует отметить, что состояние физики границ зерен отражает общее состояние физики неупорядоченных систем, в которой в настоящее время не существует достаточно общих и строгих методов описания. (Как отмечает Займан, в физике неупорядоченных систем «нет того ядра

аксиом, от которого можно было бы протянуть логическую нить к любому достоверному факту ... здесь до сих пор не удалось выявить единого математического принципа, столь же мощного, как теорема Блоха (для кристаллических систем))».

В связи с этим развитие физики границ зерен в настоящее время осуществляется в рамках феноменологического подхода. Как известно, в основе феноменологического подхода лежит метод создания плодотворных метафор (напомним здесь самое общее и краткое определение метафоры – *as if but not*). Метафоры в некоторых случаях удается преобразовать в феноменологические модели, позволяющие перейти от образного описания к понятийному, от качественного «прояснения» к количественному описанию и расчету. Требования, предъявляемые к таким моделям, широко известны. В первую очередь, модель должна иметь максимально общий характер, должна быть достаточно простой и наглядной и должна допускать возможность количественного сопоставления с экспериментом.

В рамках феноменологического подхода в разное время и разными авторами было высказано несколько глубоких идей, которые легли в основу описанной ниже теории границ зерен. В первую очередь – это представления об островковой структуре границ, а также предположение о возможности описания свойств границ с помощью понятия свободного объема.

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

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

Из геометрических соображений ясно, что область границы зерна, в силу ее меньшей атомной упорядоченности, обладает некоторым избыточным объемом по сравнению с идеальной кристаллической решеткой. Этот избыточный, «лишний» объем называют

свободным объемом границы. Обычно понятие «свободный объем» определяется как разность объемов материала, ограниченного некоторой поверхностью, охватывающей отрезок границы и некоторое число атомов в объеме, и совершенного кристалла, содержащего то же количество атомов.

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

Другой круг проблем, возникающих при описании свойств обычных границ, связан с трудностями объяснения закономерностей зернограницной диффузии.

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

1.2. Структура и энергия равновесных границ зерен

1.2.1. Экспериментальные данные о свободной энергии и энтропии границ

Экспериментальные значения удельной поверхностной энергии $\gamma_b(T)$ границ зерен в чистых металлах при температуре T помещены в табл. 1.2.1. Для ГЦК металлов типичные значения безразмерного параметра $\gamma_b b^2$ при $T=T_m$ (соответствующего энергии поверхности на площадке, равной «площади атома» $\pi r_1^2 \sim b^2$) составляют примерно $2 kT_m$. Для ОЦК металлов эта величина несколько ниже.

Температурная зависимость энергии границ зерен и связанная с ней энтропия границ S_b исследованы еще недостаточно. В настоящее время имеются данные лишь для нескольких ГЦК металлов. Экспериментальные и расчетные значения S_b для Al, Ag и Cu помещены в табл. 1.2.2. Как видно из таблицы, безразмерная величина $S_b b^2/k$ для всех указанных материалов лежит в интервале (2÷3).

1.2.2. Модель структуры, энергии и энтропии границ зерен

Основные предположения

1. Структура обычных границ зерен не может быть описана как периодическая и упорядоченная.
 2. Структура границ зерен представляет собой систему (смесь) островков S- и L-фаз и может быть охарактеризована величиной свободного объема V_b (~2%).
 3. Структура островков L-фазы представляет собой структуру переохлажденного расплава и обладает свободным объемом, близким к величине свободного расплава $\Delta V_m \sim 5\%$.
 4. Структура островков S-фазы представляет собой структуру, близкую к кристаллической, и обладает свободным объемом, близким к нулю $V_s \sim 0\%$.
 5. Дополнительное (упрощающее) предположение. Размер островков L-фазы одинаков и равен $r_L = b$.
 6. Для расчетов термодинамических параметров границ зерен можно использовать макроскопические термодинамические характеристики металла: удельную теплоту плавления λ , теплоемкость C_p , энтальпию $\gamma_{S/L}^0$ и энтропию $S_{S/L}$ поверхности раздела жидкость-кристалл.
- Этих предположений достаточно, чтобы вычислить термодинамические характеристики обычных границ зерен.

Структура границы

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

Представим структуру границы в виде смеси островков двух различных фаз (рис. 1.2.1). Первую фазу условно назовем S-фазой, вторую L-фазой. В такой модели для описания структуры границы необходимо задать атомную структуру S- и L-фаз, указать размеры и форму S- и L-островков, а также определить долю занимаемой ими площади и характер взаимного расположения островков.

Таблица 1.2.1. Экспериментальные значения удельной энергии границ зерен в металлах

Металл	$\gamma_b(T_b^0)$, эрг/см ²	$\Delta T_b/T_m$	$\gamma_L(T_m)$	γ_b^L	$\frac{\gamma_b b^2}{kT_m}$
Ag	<u>360 (900)</u> 400 (900) 450 (930)	0.049	916	366.4	1.77
Au	360 (850) <u>406 (1035)</u>	0.021	1128	451.2	1.83
Cu	<u>550 (1030)</u> 595 (1000) 600 (800) 640 (950) 860 (900)	0.039	1325	530	1.93
Al	405 (350) 600 (-273) 625 (-273) 380 <u>335 (627)</u>	0.035	865	346	2.125
Pb	210 (317) 130 (300)	0.047	451	180.4	1.9
Ni	<u>728 (1300)</u> 840 690	0.087	1770	708	1.9
Pt	<u>780</u> 1000		1865	746	2.14
V	-	-	1950	780	1.58
Nb	<u>756 (2250)</u>	0.08	1900	760	1.64
Zn	255	0.366	785	314	2.38

Таблица 1.2.2. Значения энтропии границ зерен S_b

Металл	S_b , эрг/см ² К	$S_b b^2/k$
Al	0.2÷0.3	1.1÷1.63
	0.3	1.63
	0.289; 0.479; 382; 0.525	1.57; 2.6; 2.076; 2.85
Au	0.38	2.262
	0.494	2.94
Cu	0.433; 0.387; 0.404; 0.409; 0.371	2.15; 1.92; 2; 2.03; 1.94

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

$$V_L^b = \Delta V_m. \quad (1.2.1)$$

Предположим, что S-фаза имеет некоторую упорядоченную структуру, и ее свободный объем V_S близок к нулю:

$$V_S \cong 0. \quad (1.2.2)$$

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

$$\alpha_L = V_b/V_L^b; \quad \alpha_S = 1 - \alpha_L. \quad (1.2.3)$$

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

$$\alpha = \alpha_L = V_b/V_L^b = V_b/\Delta V_m. \quad (1.2.4)$$

Поскольку для большинства металлических материалов $\Delta V_m \cong 5\%$, а величина свободного объема границ обычно составляет $V_b \cong 1-2\%$, доля объема, занимаемая L-островками, оказывается меньше половины (при $V_L \cong 5\%$ и $V_b \cong 2\%$ величина α составляет 0.4). В этом случае, очевидно, именно L-фаза образует островки, расположенные в границе, большая часть площади которой занята S-фазой.

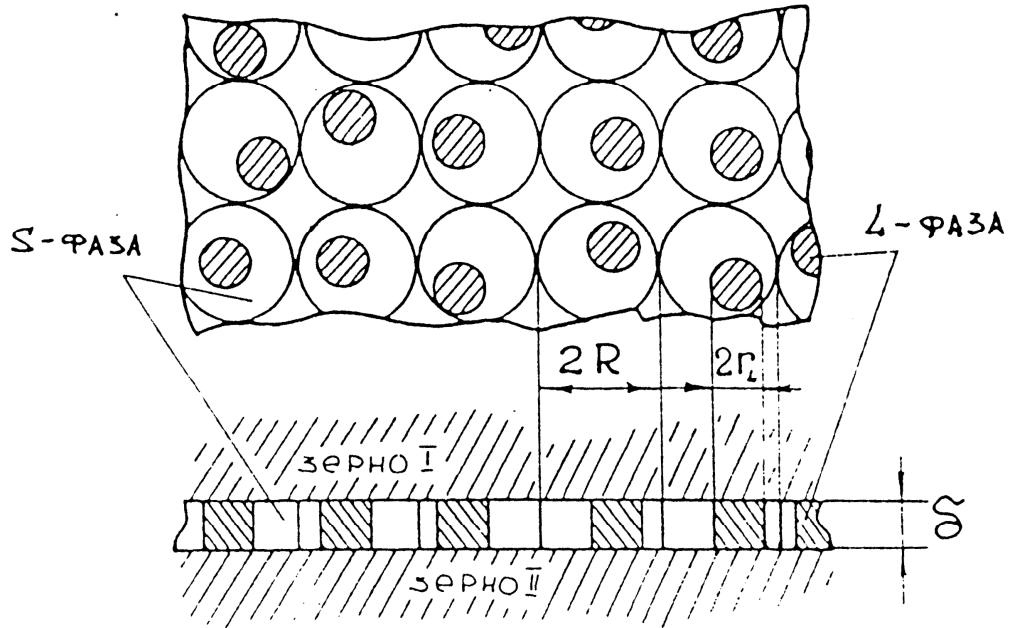


Рис. 1.2.1. Островковая модель структуры границы. R – радиус R -ячейки границы; r_L – радиус L -островка границы

Предположим, что островки L -фазы имеют форму цилиндров высоты $\delta=2b$ и радиуса r_L и хаотически распределены в плоскости границы (рис. 1.2.1). Для описания такой структуры условно разобьем объем границы на цилиндрические области радиуса R и предположим, что центр L -островка может с равной вероятностью находиться в любой точке этой R -области. Поскольку относительная площадь, занимаемая островками L -фазы, определяется соотношением (1.2.3), величина R может быть легко выражена через значения V_b и ΔV_m или $\alpha=V_b/\Delta V_m$:

$$R = r_L(\Delta V_m/V_b)^{1/2} = r_L/\alpha^{1/2}. \quad (1.2.5)$$

Свободная энергия границы зерна

Представим выражение для свободной энергии границы зерна γ_b в обычном виде:

$$\gamma_b = \gamma_b^0 - TS_b. \quad (1.2.6)$$

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

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

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

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

$$\pi R^2 \gamma_b = s_1 \gamma_{S/L}^{(1)} + s_2 \gamma_{S/L}^{(2)} + s_3 \gamma_0 + V_1 U_1 - \pi R^2 S_b^c T. \quad (1.2.7)$$

Первое и второе слагаемое в (1.2.7) описывают вклады в энергию, обусловленные наличием поверхностей раздела L- и S-фаз (боковая поверхность цилиндра L-фазы), а также поверхности раздела L-фаза – кристаллическая фаза зерен (верхняя и нижняя поверхности цилиндра L-фазы). Величины $\gamma_{S/L}^{(1)}$ и $\gamma_{S/L}^{(2)}$ – энергии единицы площади этих поверхностей. Третье слагаемое в (1.2.7) описывает вклад в энергию границы, создаваемый поверхностной энергией твердого S-участка границы. Величина γ_0 – удельная поверхностная энергия S-участков. Четвертое слагаемое описывает избыточную энергию L-фазы U_1 . Величина S_b^c представляет собой конфигурационную энтропию единицы площади границы s_0 , пропорциональную логарифму числа состояний (положений), которые островок L-фазы может занимать внутри этой области:

$$S_b^c b^2 / k = -(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) - \alpha \ln \alpha. \quad (1.2.8)$$

Подставляя в выражение (1.2.8) указанные выше значения V_1 , s_1 , s_2 и s_3 , перепишем его в виде

$$\pi R^2 \gamma_b = \delta\pi r_L^2 U_1 + 2\pi r_L^2 \gamma_{S/L}^{(1)} + 2\delta\pi r_L^2 \gamma_{S/L}^{(2)} + \pi(R^2 - r_L^2) \gamma_0 - \pi R^2 T S_b^c. \quad (1.2.9)$$

Разделив обе части (1.2.9) на πR^2 и принимая во внимание соотношения (1.2.4) и (1.2.8), получим выражение, описывающее связь между энергией единицы площади границы γ_b и величиной относительного свободного объема границы $\alpha = V_b / \Delta V_m$:

$$\gamma_b = \alpha(\delta U_1 + 2\gamma_{S/L}^{(1)} + 2\gamma_{S/L}^{(2)} (\delta / r_L) - \gamma_0) + \gamma_0 - T S_b^c. \quad (1.2.10)$$

Для того, чтобы перейти к количественному анализу связи γ_b и α , необходимо ввести дополнительные предположения о величине параметров U_1 , $\gamma_{S/L}^{(1)}$, $\gamma_{S/L}^{(2)}$ и γ_0 , входящих в уравнение (1.2.10). Предположим, что для оценки величин $\gamma_{S/L}^{(1)}$ и $\gamma_{S/L}^{(2)}$ можно использовать значение энергии поверхности раздела жидкость-кристалл $\gamma_{S/L}$:

$$\gamma_{S/L}^{(1)} = \gamma_{S/L}^{(2)} = \gamma_{S/L}. \quad (1.2.11)$$

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

$$U_1 = \lambda \rho, \quad (1.2.12)$$

где λ – скрытая теплота плавления (Дж/кг), ρ – плотность вещества. Подставляя соотношения (1.2.11)–(1.2.12) в (1.2.10), получим выражение для удельной поверхностной энергии границы зерна:

$$\gamma_b = \alpha \left[\delta \lambda \rho + 2 \gamma_{S/L} \left(1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \gamma_0 \right] + \gamma_0 - TS_b^c. \quad (1.2.13)$$

Температурная зависимость энергии границы зерна. Энтальпия и энтропия границы

Как видно из полученного выражения, температурная зависимость энергии границ зерен обусловлена характером температурной зависимости термодинамических параметров ρ , γ_0 , $\gamma_{S/L}$, а также характером температурной зависимости структурного параметра α – относительного свободного объема границы.

Выражение для удельной энергии поверхности жидкость-кристалл имеет вид:

$$\gamma_{S/L} = \gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L}, \quad (1.2.14)$$

причем значение $S_{S/L}$ весьма велико: величина $T_m S_{S/L}$ составляет ~80% от величины $\gamma_{S/L}^0$. На фоне столь существенной температурной зависимости $\gamma_{S/L}$ зависимостями $\rho(T)$ и $\gamma_0(T)$ в первом приближении можно пренебречь.

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

$$V_b(T) = V_b^0 + V_b^T. \quad (1.2.15)$$

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

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

$$V_b^T = \alpha_L T(\beta_L - \beta_S) = \alpha_L T \Delta\beta. \quad (1.2.16)$$

Подставив это выражение в (1.2.15) и разделив обе части выражения на ΔV_m , с учетом соотношений (1.2.3) и (1.2.4), получим:

$$\alpha = \alpha^0 / (1 - \Delta\beta T / \Delta V_m). \quad (1.2.17)$$

($\alpha^0 = V_b^0 / \Delta V_m$). Как известно, в большинстве металлических материалов различие коэффициентов β_L и β_S невелико и величина $\Delta\beta$ составляет не более $0,02 \div 0,1\beta_S$. Величина $\beta_S T_m / \Delta V_m$, как правило, лежит в интервале $1 \div 4$. Поэтому для грубой оценки величины α можно пользоваться простым соотношением ($\Delta\beta T / \Delta V_m \ll 1$)

$$\alpha = \alpha^0 \left[1 + \frac{\Delta\beta}{\beta_S} \left(\frac{\beta_S T_m}{\Delta V_m} \right) \frac{T}{T_m} \right]. \quad (1.2.18)$$

В таблице 1.2.3 приведены экспериментальные значения $\beta_S(T_m)$, $\beta_L(T_m)$, а также значения параметра ΔV_m . Из приведенных в ней данных видно, что $\beta_S(T_m) \cong \beta_L(T_m)$ и в большинстве случаев второе слагаемое в скобке существенно меньше единицы и при предварительной оценке α им можно пренебречь. Это означает, что в грубом приближении температурную зависимость свободного объема можно не принимать во внимание и считать, что

$$\alpha = \alpha^0. \quad (1.2.19)$$

Таблица 1.2.3. Термодинамические, упругие и структурные константы материалов

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

В этом случае выражение для γ_b (1.2.13) с учетом (1.2.14) и (1.2.19) принимает вид:

$$\gamma_b = \left[\alpha \left(\delta \lambda \rho + 2\gamma_{S/L}^0 \left(1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \gamma_0 \right) + \gamma_0 \right] - T \left[2\alpha S_{S/L} \left(1 + \frac{\delta}{r_L} \right) + S_b^c \right]. \quad (1.2.20)$$

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

$$\gamma_b^0 = \alpha \left[\delta \lambda \rho + 2\gamma_{S/L}^0 \left(1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \gamma_0 \right] + \gamma_0; \quad (1.2.21)$$

$$S_b = 2\alpha S_{S/L} \left(1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \frac{k}{b^2} [(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha \ln \alpha]. \quad (1.2.22)$$

Полученные выражения для γ_b , γ_b^0 и $S_{S/L}$ содержат лишь один не строго определенный параметр – размер островка L-фазы r_L . Предположим, что радиус островка не превышает размеров первой координационной сферы: $r_L=b$. В этом случае выражения для свободной энергии, энтальпии и энтропии границы принимают простой вид ($\delta=2b$):

$$\gamma_b(T) = \alpha(\lambda\rho\delta + 6\gamma_{S/L}^0 - \gamma_0) + \gamma_0 - TS_b; \quad (1.2.23)$$

$$\gamma_b^0 = \alpha(\lambda\rho\delta + 6\gamma_{S/L}^0 - \gamma_0) + \gamma_0; \quad (1.2.24)$$

$$S_b = 6\alpha S_{S/L} + S_b^0. \quad (1.2.25)$$

Как видно из полученных выражений, энтальпия и энтропия границы зависят от термодинамических констант материала λ , $\gamma_{S/L}^0$, $S_{S/L}$, а также от характеристик структурного состояния границ, которое описывается с помощью двух параметров – величины (относительного) свободного объема границы α и величины удельной поверхностной энергии участков S-фазы γ_0 .

Таблица 1.2.4. Экспериментальные и теоретические значения параметров границ зерен

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

Отметим, что полученное выражение позволяет также оценить величину свободного объема границ α по экспериментально измеряемой величине свободной энергии границы $\gamma_b(T)$. Из (1.2.23)–(1.2.25) следует

$$\alpha = \frac{\gamma_b(T) + TS_b^c - \gamma_0}{\lambda\rho\delta + 6(\gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L}) - \gamma_0}. \quad (1.2.26)$$

1.2.3. Сопоставление с экспериментом

Прямое сопоставление полученных выражений с экспериментом затруднено, поскольку в настоящее время значения свободного объема границ зерен в металлах неизвестны. В связи с этим ограничимся здесь оценкой величины относительного свободного объема границ $\alpha(\gamma_b)$, вычисляемого при заданных значениях $\gamma_b(T)$ (табл. 1.2.1) и указанных в табл. 1.2.3 значениях термодинамических параметров по формуле (1.2.26) (см. табл. 1.2.4). Эта величина далее сопоставлена с величиной относительного свободного объема границ $\alpha(D_b)$, вычисленного на основании данных по диффузионной проницаемости границ, и показано хорошее согласие значений $\alpha(\gamma_b)$ и $\alpha(D_b)$.

Заметим также, что полученные выражения (1.2.23)–(1.2.26) качественно хорошо согласуются и с описанными выше результатами машинного моделирования границ. В частности, полученная нами квазилинейная зависимость энергии границ от величины свободного объема соответствует линейной зависимости $\gamma_b(\Delta V_b)$, найденной в работах Вольфа, при машинном моделировании большеугловых границ в меди, серебре и α -железе. Удовлетворительное качественное согласие наблюдается также при сопоставлении вычисленных по формуле (1.2.25) значений энтропии границ (см. табл. 1.2.4) с экспериментальными и теоретическими значениями S_b , приведенными в табл. 1.2.2.

Комментарий к таблице 1.2.1. Прежде всего, следует отметить, что экспериментальные значения $\gamma_b(T)$, приводимые разными авторами, имеют для некоторых материалов весьма значительный разброс. Для выбора конкретного значения $\gamma_b(T)$ необходимо ввести дополнительные предположения. Здесь мы воспользовались известным эмпирическим соотношением

$$\gamma_b^L(T \cong T_m) = 0.4\gamma_L(T_m). \quad (1.2.27)$$

(где $\gamma_L(T_m)$ – энергия поверхности расплава при $T=T_m$). Значения γ_b^L , вычисленные по формуле (1.2.27) на основе данных по $\gamma_L(T_m)$, приведены в столбце 4. Из сравнения γ_b^L и $\gamma_b(T \cong T_m)$ видно, что соотношение (1.2.27) позволяет достаточно точно оценивать значения $\gamma_b(T \cong T_m)$ для большинства ГЦК металлов (исключение составляет Pb, для которого использовано экспериментальное значение $\gamma_b(T=300^\circ\text{C}) \cong 130 \text{ эрг/см}^2$), а также для Nb. Это позволило предположить, что соотношение (1.2.27) можно использовать для оценки $\gamma_b(T_m)$ и для других ОЦК металлов, в частности для V, где надежные данные по $\gamma_b(T)$ отсутствуют. Соотношение (1.2.27) использовано и для оценки $\gamma_b(T \cong T_m)$ в ГПУ металлах. (Здесь необходимо отметить, что значение $\gamma_b(T=160^\circ\text{C}) = 255 \text{ эрг/см}^2$, приведенное в

работе Мотта, весьма близко к величине энергии дефекта упаковки $\gamma_b=250$ эрг/см² Зегера и Шоттки и, видимо, соответствует энергии специальной границы).

Комментарий к таблице 1.2.2. В первом столбце таблицы помещены экспериментальные и расчетные значения удельной энтропии границы S_b в единицах эрг/см²×К. Во втором столбце даны значения энтропии границы в безразмерных единицах $S_b b^2/k$.

Комментарий к таблице 1.2.3. В столбцах 1 и 2 приведены необходимые для расчетов значения параметров межфазной поверхностной энергии жидкость-кристалл: $\gamma_{SL} b^2/kT_m$ и $S_{SL} b^2/k$, в столбце 3 – значения удельной теплоты плавления кристаллов (на атом) в единицах kT_m , в столбцах 4 и 5 – безразмерные значения коэффициента объемного расширения кристалла $\beta_S(T_m) \times T_m$ и расплава $\beta_L T_m$, в столбце 6 – значения относительного изменения объема при плавлении кристаллов $\Delta V_m/V_S$, в столбце 7 – значения модуля сдвига G при $T=300K$.

Комментарий к таблице 1.2.4. В столбце 1 приведены выбранные для расчетов (из значений, помещенных в табл. 1.2.1) значения энергии границ зерен $\gamma_b(T)$ в виде отношения $\gamma_b(T) b^2/kT_m$. В столбце 2 приведены значения температуры, при которой измерено или оценено значение $\gamma_b(T)$; температуры даны в относительных единицах $(T_m - T)/T_m = \Delta T/T_m$. В столбце 3 даны значения удельной поверхностной энергии S-фазы γ_0 в виде $\gamma_0 b^2/kT_m$, вычисленные по формуле $\gamma_0 = \psi G(T=0) b$, где ψ – численный параметр: для ГЦК металлов, за исключением Al, $\psi=0.038$; для Al $\psi=0.03$; для ОЦК металлов (V, Nb) $\psi=0.045$; для ГПУ (Zn) величина $\psi=0.025$. (Значения G при $T=0$ рассчитаны на основе данных G ($T=300K$), помещенных в таблице 1.2.3, и данных о значениях температурного коэффициента модуля сдвига.) В столбце 4 помещены значения относительного свободного объема границы, вычисленного по формуле (1.2.26), при указанных в таблице 1.2.3 значениях термодинамических параметров. В столбце 5 приведено значение удельной энтропии границы S_b (в виде отношения $S_b b^2/k$), вычисленное по формуле (1.2.25). В столбце 6 дано значение удельной энтальпии границы γ_b^0 (в виде отношения $\gamma_b^0 b^2/kT_m$), вычисленное по формуле (1.2.24).

1.3. Диффузия в равновесных границах зерен

1.3.1. Экспериментальные данные и теоретические представления

Экспериментальные данные о величине энергии активации Q_b и величине предэкспоненциального множителя D_{b0} зернограницной самодиффузии приведены в таблице 1.3.1 (см. ниже комментарий к таблице).

Таблица 1.3.1. Экспериментальные данные по диффузии в чистых металлах

Металл	D_{b0} , см ² /с	Q_b^e , кДж/моль	$\frac{Q_b^e}{kT_m}$	$D_{L0} \cdot 10^4$, см ² /с	$\frac{Q_L}{kT_m}$
Ag	$8.4 \cdot 10^{-2}$	90	8.74	5.8	3.13
	$1.1 \cdot 10^{-2}$	79	7.67		
	$2.0 \cdot 10^{-3}$	64	6.214		
	$1.2 \cdot 10^{-1}$	90.3	8.78		
	$2.6 \cdot 10^{-2}$	77.3	7.5		
Au	-	104.4	9.376	2.84	3.14
Cu	$9.8 \cdot 10^{-2}$	104	9.2	14.6	3.6
Al	$8.7 \cdot 10^{-1}$	84	10.8	14.9	3.8
Pb	1.3	66	13.2	9.15	3.71
	$8.7 \cdot 10^{-2}$	44	8.8		
Ni	$7 \cdot 10^{-2}$	115	8.04	9.7	3.3
	$8.1 \cdot 10^{-1}$	129	9.02		
	$6.2 \cdot 10^{-1}$	131	9.16		
	$1.75 \cdot 10^{-2}$	118.5	8.29		
	$8 \cdot 10^{-3}$	107.5	7.53		
	$4.4 \cdot 10^{-1}$	171	12		
	$5.2 \cdot 10^{-1}$	188.5	13.2		
	20	153	10.8		
Pt	-	154.8	9.1	3.14	3.2
V	$9.5 \cdot 10^{-1}$	209	11.61	111	5.54
Nb	$8.7 \cdot 10^{-1}$	263	11.5	40	5
Zn	$2.4 \cdot 10^{-1}$	60.5	10.6	12	4.15

Таблица 1.3.2. Термодинамические параметры чистых материалов

Металл	$\frac{\gamma_{S/L}^0 b^2}{kT_m}$	$\frac{S_{S/L} b^2}{k}$	$\frac{\lambda \rho \Omega}{kT_m}$	$\frac{\gamma_b(T_m) b^2}{kT_m}$ (см. табл. 1.2.4)	$\frac{\gamma_0 b^2}{kT_m}$ (см. табл. 1.2.4.)
Ag	0.847	0.733	1.1	1.88	1.9
Au	0.918	0.747	1.12	1.88	1.644
Cu	0.9	0.767	1.15	2.02	1.95
Al	1.16	0.92	1.38	2.22	1.5
Pb	0.818	0.653	0.98	2.0	2.14
Ni	0.97	0.833	1.25	2.12	1.92
Pt	1.023	0.853	1.28	2.14	1.8
V	0.938	0.78	1.17	1.58	1.38
Nb	0.944	0.78	1.17	1.64	1.125
Zn	1.06	0.873	1.31	2.38	2.22

Для феноменологического описания процесса зернограницной самодиффузии часто используется модель гетерофазных флуктуаций, в соответствии с которой элементарный акт диффузии в материалах, не испытывающих полиморфных превращений, связан с переходом некоторой конечной области кристалла в жидкое состояние. К этой изящной идее обращались многие авторы. Кратко рассмотрим одну из последних, наиболее развернутых ее интерпретаций, данную Л. Клингером. В его работе предполагается, что необходимым и достаточным условием осуществления элементарного акта диффузионного переноса в границе является флуктуационное плавление ее области (вокруг зернограницной вакансии), состоящей из n атомов:

$$n = \frac{V'_v + \alpha_1 (V_L n)^{2/3} \Delta V_b}{\Delta V_m}, \quad (1.3.1)$$

где ΔV_m – разность атомных объемов твердой и жидкой фаз, ΔV_b – свободный объем границы, α_1 – геометрический множитель, V'_v – объем вакансии в границе зерна. Энергия зернограницной самодиффузии определяется в этой модели выражением:

$$E' = n\lambda - \alpha \gamma_b^0 (V_L n)^{2/3}, \quad (1.3.2)$$

где λ – удельная теплота плавления на атом, γ_b^0 – энергия (энтальпия) границы зерна, V_L – атомный объем расплава.

К сожалению, в работе Клингера не проводилось детального сопоставления полученных выражений с экспериментом. Подстановка же в формулу (1.3.2) характерных для чистых металлов значений параметров $\lambda \approx 1.1 \text{ kT}_m$ и $\gamma_b^0 V_L^{2/3} \approx 4 \text{ kT}_m$ и принятых в рассматриваемой работе значений n для неспециальных границ ($\Sigma \rightarrow \infty$) $n \sim 30 \div 40$ не дает разумных значений энергии активации зернограницной самодиффузии.

Основная причина указанного несоответствия при всей несомненной конструктивности изложенного подхода, на наш взгляд, состоит в следующем. Возникновение гетерофазной флуктуации является необходимым, но еще не достаточным условием диффузионного массопереноса в границе зерна. Необходимо не только расплавить некоторую область границы, но еще и обеспечить в этой области диффузионное перемещение атомов, аналогичное перемещению атомов в расплаве. Кроме того, по-видимому, необходимо более корректно учесть структурное состояние границ и процессы его изменения в ходе гетерофазных флуктуаций.

1.3.2. Модель самодиффузии в равновесных границах зерен

Основные предположения

1. Микромеханизм диффузии в границах зерен не подобен микромеханизму самодиффузии в решетке и не может быть описан по аналогии как процесс перескоков атомов в вакансии.
2. Для диффузионного массопереноса необходима гетерофазная флуктуация плавления границы.
3. Необходима такая флуктуация, которая увеличивает размер произвольного островка L-фазы до такого размера, при котором он «дотрагивается» до соседнего островка L-фазы.
4. При таком соприкосновении диффузионный перенос осуществляется в L-фазе (расплаве).
5. Дополнительное упрощающее предположение: размер области критической флуктуации может быть вычислен как размер области, соответствующей такой объемной доле L-фазы α^* , при которой в случайной плоской сетке возможно протекание, $\alpha^* = 0.5$.

6. Для расчета свободной энергии элементарного акта процесса самодиффузии в границах зерен можно использовать макроскопические термодинамические параметры металлов.

Этих предложений достаточно, чтобы полностью определить параметры зернограницной самодиффузии в металлах.

Диффузия в островковой структуре границы

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

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

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

В промежуточном случае ($0 < \alpha < \alpha^*$) области L-фазы образуют отдельные островки (разделенные областями S-фазы), центры которых хаотически распределены в плоскости границы (см. рис. 1.3.1). В такой структуре произвольный, случайно выбранный островок L-фазы, вообще говоря, не соприкасается с соседним L-островком, и диффузионный массоперенос, очевидно, затруднен вследствие того, что высокопроницаемые L-области окружены S-областями, имеющими низкую диффузионную проницаемость. Рассмотрим процесс диффузии в такой границе подробнее.

Прежде всего заметим, что вследствие термических флуктуаций размер произвольного L-островка может спонтанно увеличиваться и, в общем случае, достигнуть такого значения g^* , при котором он сможет соприкоснуться с соседним островком L-фазы.

Концентрация таких областей в границе, очевидно, пропорциональна $\sim \exp(-F/kT)$, где F – свободная энергия образования островка критического размера $г^*$:

$$F = Q_1 - TS_1 \quad (1.3.3)$$

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

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

$$M_1 \approx D_{L0} \exp(-Q_L/kT). \quad (1.3.4)$$

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

$$D_b \approx \varphi D_{L0} \exp(-Q_L/kT) \exp(-F_1/kT). \quad (1.3.5)$$

Здесь φ – численный коэффициент (параметр модели: $\varphi=0.1$). Подставляя в (1.3.5) соотношение (1.3.3) и учитывая, что $D_b = D_{b0} \exp(-Q_b/kT)$, с помощью (1.3.4) можно выразить параметры зернограничной самодиффузии через параметры диффузии в расплавах, а также энтропию S_1 и энтальпию Q_1 образования критической флуктуации:

$$D_{b0} = \varphi D_{L0} \exp(S_1/k), \quad (1.3.6)$$

$$Q_b = Q_L + Q_1. \quad (1.3.7)$$

Свободная энергия процесса зернограничной диффузии

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

$$F = F_m + F_\gamma. \quad (1.3.8)$$

Для оценки величины F_m можно использовать следующее очевидное выражение*):

$$F_m = \lambda \rho (1 - T/T_m) (V^* - V^0) - \gamma_0 (s_s^* - s_s^0). \quad (1.3.9)$$

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

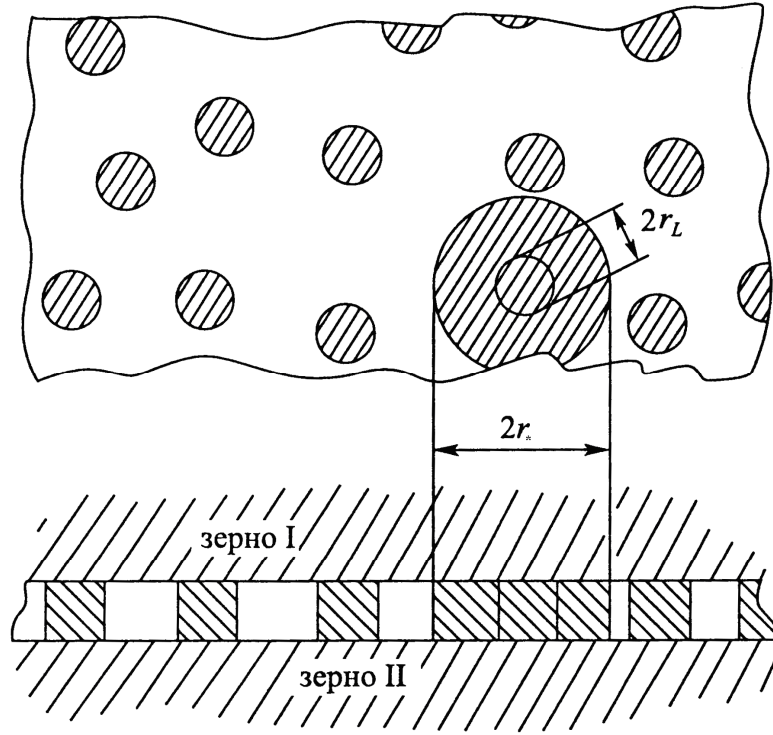


Рис. 1.3.1. Флуктуационное увеличение размера островка L - фазы до соприкосновения с соседним L -островком: r_L – начальный радиус L -островка; r_* – критический радиус L -островка

Здесь V^0 и s_S^0 – объем и площадь исходного (цилиндрического) островка L -фазы, V^* и s_S^* – объем и площадь островка критического размера. Второе слагаемое в (1.3.9) отражает то обстоятельство, что при флуктуационном увеличении области L -фазы плавится не решетка, а область границы зерна, обладающая избыточной удельной поверхностной энергией γ_0 .

Величина F_γ имеет вид:

$$F_\gamma = \gamma_{S/L} \cdot (s_S^* - s_S^0) = (\gamma_{S/L}^0 - T s_{S/L})(s_S^* - s_S^0). \quad (1.3.10)$$

Здесь s_S^* и s_S^0 – полная площадь поверхности нового и исходного L -островка. Слагаемое $(-\gamma_{S/L} \cdot s_S^0)$ описывает выигрыш энергии, связанный с исчезновением при флуктуации межфазной поверхности жидкость-кристалл вокруг исходного L -островка границы. Подставляя (1.3.9) и (1.3.10) в (1.3.8) и учитывая соотношение (1.3.3), получим выражения для энтальпии и энтропии процесса флуктуационного увеличения объема L -островка до величины V^* :

$$Q_1 = \lambda \rho (V^* - V^0) - \gamma_0 (s_S^* - s_S^0) + \gamma_{S/L}^0 (s_S^* - s_S^0), \quad (1.3.11)$$

$$S_1 = \lambda \rho (V^* - V^0) / T_m + s_{S/L} (s_S^* - s_S^0). \quad (1.3.12)$$

С учетом полученных выражений соотношения (1.3.6) и (1.3.7) для параметров зернограницной самодиффузии принимают вид:

$$D_{b0} = \varphi D_{L0} \exp[(\lambda \rho (V^* - V^0) / T_m + S_{S/L} (s_S^* - s_S^0)) / k], \quad (1.3.13)$$

$$Q_b = \lambda \rho (V^* - V^0) - \gamma (s^* - s^0) + \gamma_{S/L}^0 (s_S^* - s_S^0) + Q_L. \quad (1.3.14)$$

Для того, чтобы перейти к численной оценке значений параметров Q_b , D_{b0} и расчету коэффициентов зернограницной диффузии D_b , необходимо ввести дополнительные предположения о форме и размерах островков L-фазы. Примем, как и выше, что эти островки представляют собой цилиндрики высоты δ и радиуса r_L . Предположим, что возникающие при флуктуациях островки имеют аналогичную форму и их радиус равен r_* .

В этом приближении $V^* = \pi r_*^2 \delta$, $V^0 = \pi r_L^2 \delta$, $s^* = \pi r_*^2$, $s^0 = \pi r_L^2$, $s_S^* = 2\pi r_*^2 + 2\pi r_* \delta$, $s_S^0 = 2\pi r_L^2 + 2\pi r_L \delta$, и выражения (1.3.13), (1.3.14) примут вид:

$$Q_b = \pi (\lambda \rho \delta - \gamma_0 + 2\gamma_{S/L}^0) w + 2\pi \gamma_{S/L}^0 \delta (r_* - r_L) + Q_L, \quad (1.3.15)$$

$$D_{b0} = \varphi D_{L0} \exp[(\pi (\lambda \rho \delta / T_m + 2S_{S/L}) w + 2\pi S_{S/L} \delta (r_* - r_L)) / k], \quad (1.3.16)$$

где $w = r_*^2 - r_L^2$.

Оценим теперь величину r_* – критический размер островка L-фазы, при котором две соседние области L-фазы соприкасаются (рис. 1.3.2). Для его определения рассмотрим ансамбль островков L-фазы, хаотически распределенных в плоскости границы зерна. Введем параметр α^* , характеризующий критическое значение объемной доли L-фазы, при которой хаотически распределенные островки будут контактировать друг с другом с достаточно большой вероятностью. Определенный таким образом параметр α^* может быть интерпретирован как «порог протекания системы» и его величина определена в рамках теории перколяции. Для двухмерной сетки при случайном распределении областей «проводящей» и «непроводящей» фаз порог протекания составляет 0.5. Это означает, что хаотически распределенные в границе островки L-фазы будут соприкасаться при $\alpha^* = 0.5$.

Критический размер островка r_* связан с величиной параметра α^* очевидным соотношением $\alpha^* = r_*^2 / R^2$. Поскольку, в соответствии с (1.2.5), $R^2 = r_L^2 / \alpha$, величина r_* может быть выражена через значение относительного свободного объема границы α

$$r_* = r_L (\alpha^* / \alpha)^{1/2}. \quad (1.3.17)$$

Подставляя полученное соотношение в (1.3.15) и (1.3.16), представим выражения для энергии активации самодиффузии Q_b и предэкспоненциального множителя в виде ($\delta = 2b$):

$$Q_b = (r_L / b)^2 [W_1(\alpha^* / \alpha - 1) + W_2((\alpha^* / \alpha)^{1/2} - 1)] + Q_L; \quad (1.3.18)$$

$$D_{b0} = \phi D_{L0} \exp \{ (r_L / b)^2 [Z_1(\alpha^* / \alpha - 1) + Z_2((\alpha^* / \alpha)^{1/2} - 1)] / k \}, \quad (1.3.19)$$

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

Полученные выражения показывают, что значения Q_b и D_{b0} могут быть выражены через термодинамические константы материала (λ , $\gamma_{S/L}^0$, $S_{S/L}$) и параметры структурного состояния границ зерен: значения удельной энергии S-областей γ_0 и значения относительного свободного объема границы α .

Используя (1.3.18) и (1.3.19), нетрудно выразить величину свободного объема границы через значения ее диффузионных параметров Q_b и D_{b0} :

$$\alpha = 0.5 / [(F_1^2 + F_2)^{1/2} - F_1]^2. \quad (1.3.20)$$

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

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

С помощью выражений (1.3.18) и (1.3.19) нетрудно найти связь между величинами энергии активации Q_b и предэкспоненты D_{b0} зернограницной самодиффузии. В общем случае выражение, описывающее эту связь, имеет громоздкий вид, поэтому ограничимся здесь простым приближением, справедливым при условиях: $\gamma_{S/L}^0 \approx S_{S/L}$; $W_1(\alpha^* / \alpha - 1) \gg 2 \gamma_{S/L}^0 ((\alpha^* / \alpha)^{1/2} - 1)$:

$$Q_b = Q_L + (W_1 / Z_1) \ln(D_{b0} / \phi D_{L0}). \quad (1.3.21)$$

При характерных значениях параметров: $Q_L \approx 3,5 \text{ kT}_m$; $D_{b0} \approx 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{L0} \approx 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$; $\phi = 0.1$; $W_1 / Z_1 \approx 1$, получим типичное для Q_b значение 10.4 kT_m .

Полученные выражения (1.3.18)–(1.3.20) позволяют также ответить на традиционный для теории зернограницной самодиффузии вопрос о связи коэффициента самодиффузии D_b и энергии активации Q_b с величиной удельной поверхностной энергии границы γ_b .

Как показано выше, приближенное выражение, описывающее зависимость величины относительного свободного объема α от величины энергии границы $\gamma_b(T)$, имеет вид:

$$\alpha = R (\gamma_b(T) - H), \quad (1.3.22)$$

где $R = (\lambda \rho \delta + 6(\gamma_{S/L}^0 - T S_{S/L}) - \gamma_0)^{-1}$; $H = \gamma_0 - T S_b^c$. Подставляя это выражение в (1.3.18) и (1.3.20), получим ($\alpha^* = 0.5$):

$$Q_b = \{W_1[(2R(\gamma_b(T) - H))^{-1} - 1] + W_2[(2R(\gamma_b(T) - H))^{-1/2} - 1]\} + Q_L, \quad (1.3.23)$$

$$D_{b0} = \varphi D_{L0} \exp \left\{ \frac{Z_1[(2R(\gamma_b(T) - H))^{-1} - 1] + Z_2[(2R(\gamma_b(T) - H))^{-1/2} - 1]}{k} \right\} \quad (1.3.24)$$

При $\alpha^* \approx \alpha$, т.е. при $R(\gamma_b(T) - H) \approx 0.5$ выражения (1.3.22)–(1.3.24) несколько упрощаются. В частности, выражение для энергии активации Q_b принимает удобный для анализа вид:

$$Q_b = [(2R(\gamma_b(T) - H))^{-1} - 1](W_1 + W_2 / 2) + Q_L, \quad (1.3.25)$$

Как видно из (1.3.23) и (1.3.25), энергия активации зернограницной самодиффузии существенно зависит от $\gamma_b(T)$ и быстро убывает с ростом удельной энергии границ зерен.

1.3.3. Сопоставление с экспериментом I. Влияние температуры на диффузию $D_b(T)$. Энергия активации зернограницной самодиффузии Q_b

Основная трудность, возникающая при сопоставлении значений теоретических и экспериментальных параметров зернограницной самодиффузии, состоит в том, что надежные экспериментальные данные о величине свободного объема границ α в настоящее время отсутствуют. Другая трудность связана с весьма значительным разбросом экспериментальных значений Q_b и D_{b0} (см. табл. 1.3.1). В связи с этим возникает необходимость в специальной процедуре сопоставления, уменьшающей неопределенность используемых параметров. Примем следующую процедуру сопоставления.

1. Вычислим теоретическое значение Q_b^t по формуле (1.3.18) при рассчитанных выше значениях свободного объема границ $\alpha(\gamma_b)$ (см. табл. 1.3.3, столбец 1).

2. Сопоставим эту величину с экспериментальными значениями Q_b^e из таблицы 1.3.1, и из имеющегося набора выберем Q_b^e , наиболее близкое к величине Q_b^t . (Как видно из данных, приведенных в табл. 1.3.3 (столбцы 2 и 3), практически для всех рассмотренных материалов можно найти такое Q_b^e , которое не отличается от Q_b^t более чем на 20%.)

Таблица 1.3.3. Теоретические и экспериментальные значения энергии активации зернограницной самодиффузии, а также свободного объема границ зерен

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

3. Возьмем из табл. 1.3.2 величину D_{b0} (столбец 5), соответствующую выбранному значению Q_b^e , и по формуле (1.3.20) вычислим соответствующее ей значение $\alpha(D_{b0})$ (см. табл. 1.3.3, столбец 6).

4. Сравним эту величину с использованным ранее значением $\alpha(\gamma_b)$. Как видно из табл. 1.3.3 (столбцы 1 и 6), соответствие $\alpha(D_{b0})$ и $\alpha(\gamma_b)$ с точностью до 20% наблюдается для большинства исследованных материалов.

Установленное соответствие $\alpha(\gamma_b)$, $\alpha(D_{b0})$ и $\alpha(Q_b)$ (табл. 1.3.3, столбец 7) свидетельствует о разумности изложенной модели и позволяет надеяться, что полученные соотношения (1.3.18), (1.3.19) могут быть использованы для оценки энергии активации Q_b и предэкспоненты D_{b0} зернограницной самодиффузии в металлах.

Комментарий к таблице 1.3.1. В первом и втором столбцах приведены значения предэкспоненциального множителя D_{b0} и энергии активации Q_b . Поскольку данные для Au и Pt в указанных в работах отсутствуют, для оценки Q_b в этих материалах использовано соотношение $Q_b = \varphi Q_v$, где $\varphi = 0.6$. Принято $Q_v(\text{Au}) = 174$ кДж/моль и $Q_b(\text{Au}) = 104.4$ кДж/моль; $Q_v(\text{Pt}) = 258$ кДж/моль и $Q_b(\text{Pt}) = 154.8$ кДж/моль. В столбцах 4 и 5 приведены необходимые для расчетов экспериментальные и теоретические значения предэкспоненты D_{L0} и энергии активации самодиффузии в расплавах Q_L (в единицах Q_L/kT_m).

Комментарий к таблице 1.3.2. В первом и втором столбцах даны значения энтальпии $\gamma_{SL}b^2/kT_m$ и энтропии $S_{SL}b^2/k$ поверхности жидкость-кристалл. В третьем столбце – значения удельной теплоты плавления (на атом). В четвертом столбце даны значения энергии границы зерна при $T \cong T_m$, в пятом столбце – значения энергии S-областей границы, использованные выше.

Комментарий к таблице 1.3.3. В первом столбце таблицы помещены значения относительного свободного объема границы $\alpha(\gamma_b)$, вычисленные выше на основе данных об энергии границ γ_b . Во втором столбце приведены теоретические значения энергии активации зернограницной самодиффузии Q_b^t , вычисленные по формуле (1.3.18) с использованием термодинамических констант, приведенных в табл. 1.3.2, и значений Q_L , помещенных в табл. 1.3.1. В третьем столбце приведены экспериментальные значения Q_b^e (взятые из табл. 1.3.1), наиболее близкие к вычисленному значению Q_b^t . В четвертом столбце даны экспериментальные значения D_{b0}^e , парные с Q_b^e (см. табл. 1.3.2). В пятом и шестом столбцах даны значения относительного свободного объема $\alpha(Q_b)$ и $\alpha(D_{b0})$, вычисленные по формуле (1.3.20) при $\phi=0.1$.

1.3.4. Сопоставление с экспериментом II. Влияние давления на диффузию $D_b(P)$. Активационный объем зернограницной самодиффузии V^*

Экспериментальные работы, посвященные исследованию диффузионных свойств границ зерен в гидростатически сжатых кристаллах, сравнительно немногочисленны.

По методам исследований они могут быть разделены на две группы: в первой – работы, в которых диффузионную проницаемость границ измеряли прямыми методами, во второй – работы, в которых диффузионные параметры границ определяли из данных по миграции границ зерен в гидростатически сжатых би- или поликристаллах. В экспериментах было обнаружено, что коэффициент диффузии D_b экспоненциально снижается с повышением величины приложенного давления P .

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

$$Q_b(P) = Q_b + PV^* . \quad (1.3.26)$$

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

$$V^* = -kT(d \ln D_b / dP). \quad (1.3.27)$$

В табл. 1.3.4 помещены экспериментальные значения V^* для различных материалов. Как видно из приведенных данных, активационный объем зернограничной диффузии варьируется в весьма широких пределах от величины 0.16Ω для Co в α -Zr до величины 5.5Ω для диффузии In в границе Sn-Ge. Обращают на себя внимание также отрицательные значения активационного объема, полученные в сплаве Cu-In.

Обычно предполагается, что по величине активационного объема V^* можно судить о микромеханизме процесса зернограничной самодиффузии. По мнению ряда авторов, экспериментальные данные о зависимости $D_b(P)$ свидетельствуют о вакансионном механизме диффузии в границах. Этот вывод делается на том основании, что активационный объем V^* близок по величине к объему вакансии Ω . На наш взгляд, это предположение недостаточно обосновано.

Прежде всего отметим, что активационный объем V_v в случае решеточной самодиффузии, осуществляемой по вакансионному механизму, как правило, существенно ниже, чем объем вакансии Ω и ниже, чем V^* . Для серебра, например, экспериментальное значение V_v составляет 0.75Ω , теоретическая величина не превышает 0.78Ω , в то время как V^* в 1.5 раза выше и составляет 1.1Ω . Необъяснимыми с точки зрения вакансионного механизма являются и значения $V^*=0.16\Omega$ (активационный объем диффузии Co в α -Zr) и значения $V^*=5.5\Omega$ для диффузии In в межфазной границе Sn-Ge. Большие затруднения возникают также при объяснении на основе «вакансионного механизма» и отрицательных значений активационного объема, наблюдавшихся в сплаве Cu-In.

Структура и свойства границ зерен в условиях гидростатического сжатия

Рассмотрим структуру и свойства описанной выше большеугловой границы зерна в условиях, когда кристалл подвергается гидростатическому сжатию. В общем случае гидростатическое сжатие должно привести к изменению входящих в выражения для γ_b и D_b термодинамических параметров материала (T_m , λ , $\gamma_{S/L}$, Q_L и т.д.) и к изменению величины свободного объема границы α .

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

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

$$V_b^P = V_b - \Delta V(P), \quad \alpha^P = \alpha - \Delta\alpha(P). \quad (1.3.28)$$

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

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

$$r_L^P = r_L (1 - \Delta\alpha(P) / \alpha)^{1/2}. \quad (1.3.29)$$

Соответственно уменьшится энтальпия и энтропия таких границ. Для вычисления этих величин в (1.3.19) и (1.3.20) вместо равновесных значений α и r_L следует подставить α^P и r_L^P :

$$\gamma_L^{0P} = \alpha^P (\lambda \delta \rho + 2\gamma_{S/L}^0 (1 + \delta / r_L^P) - \gamma_0) + \gamma_0 = \alpha^P A + \gamma_0, \quad (1.3.30)$$

$$S_b^P = \alpha^P (1 + \delta / r_L^P) S_{S/L} + S_b^c(\alpha^P). \quad (1.3.31)$$

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

$$\gamma_b^{0P} = (\alpha - \Delta\alpha(P))A + \gamma_0 = \gamma_b^0 - A\Delta\alpha(P), \quad (1.3.32)$$

$$S_b^P = (\alpha - \Delta\alpha(P))(1 + \delta / r_L) S_{S/L} + S_b^c(\alpha) = S_b + \alpha^P (1 + \delta / r_L) S_{S/L}. \quad (1.3.33)$$

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

$$\gamma_b^P = \gamma_b - \Delta\alpha(P)(A - 2TS_{S/L}(1 + \delta / r_L)). \quad (1.3.34)$$

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

$$\Delta\gamma/\gamma_b = \Delta\alpha(P)[A - 2TS_{S/L}(1 + \delta/r_L)]/\gamma_b. \quad (1.3.35)$$

Для описания диффузии в границе зерна, обладающей свободным объемом $\Delta\alpha(P)$, также будем использовать полученные выше выражения (1.3.18) и (1.3.19), подставив в них вместо равновесного значения α значение α^p :

$$D_b^p = D_{b0}^p \exp(-Q_b^p/kT) \quad \text{при } \alpha^p < \alpha_A. \quad (1.3.36)$$

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

$$D_{b0}^p = \varphi D_{L0} \exp\{[Z_1(\alpha^*/[\alpha - \Delta\alpha(P)] - 1) + Z_2([\alpha^*/[\alpha - \Delta\alpha(P)]]^{1/2} - 1)]/k\}. \quad (1.3.37)$$

Значение энергии активации самодиффузии вычисляется по формуле:

$$Q_b^p = W_1(\alpha^*/(\alpha - \Delta\alpha(P)) - 1) + W_2([\alpha^*/(\alpha - \Delta\alpha(P))]^{1/2} - 1) + Q_L. \quad (1.3.38)$$

Величина параметра α_A в (1.3.36) равна $\alpha_A = \alpha^* - \alpha$.

В предельном случае малых изменений свободного объема ($\Delta\alpha \ll \alpha$, $\Delta\alpha(P) < \alpha_A$) выражение для D_b^p (1.3.36) может быть существенно упрощено:

$$D_b^p = D_b \exp(\Delta\alpha(P)/\alpha_B); \quad \Delta\alpha(P) < \alpha_A; \Delta\alpha(P)/\alpha \ll 1. \quad (1.3.39)$$

Здесь параметр α_B определяется по формуле:

$$\alpha_B^{-1} = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left[\frac{W_1}{kT} - \frac{Z_1}{k} + \frac{1}{2} \left(\frac{W_2}{kT} - \frac{Z_2}{k} \right) \left(\frac{\alpha}{\alpha^*} \right)^{1/2} \right]. \quad (1.3.40)$$

(При указанных в табл. 1.3.4 характерных значениях термодинамических параметров, $T=0.5T_m$ и $\alpha=0.35 \div 0.4$ (см. табл. 1.3.3) величина $\alpha_B \approx 2 \cdot 10^{-2}$.)

Влияние гидростатического давления на энергию и диффузионную проницаемость границ зерен. Активационный объем зернограницной диффузии

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

$$\Delta V_b(P) = -aP + bP^2, \quad (1.3.41)$$

где a и b – табличные коэффициенты.

При уровне давлений $P \sim 10^9$ Па ($P/K \leq 10^{-1}$), достигаемых в описанных выше экспериментах, приближение (1.3.41) является вполне удовлетворительным. Более того, в большинстве случаев вклад второго слагаемого не превышает 10% и для простых оценок $\Delta V_b(P)$ можно использовать линейное соотношение:

$$\Delta V_b(P) = P/K, \quad (1.3.42)$$

$$\Delta \alpha(P) = P/K \cdot \Delta V_m. \quad (1.3.43)$$

Полученные выражения (1.3.42) и (1.3.43) позволяют количественно оценить степень влияния избыточного свободного объема на величину свободной энергии γ_b^p и коэффициента диффузии D_b^p неравновесных границ зерен.

Как видно из (1.3.42) и (1.3.43), энергия границ линейно зависит от величины гидростатического давления. Степень ее изменения характеризуется параметром $\Delta\gamma/\gamma_b$, вычисляемым по формуле (1.3.35). При характерных значениях параметров $2r_L \approx 2b \approx \delta$ выражение (1.3.35) с учетом (1.3.43) может быть представлено в следующем удобном для оценок виде:

$$\Delta\gamma/\gamma_b = \frac{P}{K} \frac{1}{\Delta V_m} (\lambda \rho \delta + 6(\gamma_{S/L}^0 - S_{S/L} T) - \gamma_0) / \gamma_b. \quad (1.3.44)$$

Для оценки влияния давления на коэффициент зернограницной диффузии подставим соотношение (1.3.43) в (1.3.39) и представим его в виде:

$$D_b(P) = D_b \exp\left(-\frac{P}{K \Delta V_m \alpha_B}\right). \quad (1.3.45)$$

Для удобства сопоставления теоретического выражения (1.3.45) с экспериментальными данными найдем величину $V^T = -kT \ln D/dP$, которую в соответствии с (1.3.27) определяют как активационный объем диффузии. С учетом соотношения (1.3.40), выражение для V^T имеет вид:

$$V^T = \left(\frac{kT_m}{K\Omega}\right) \frac{1}{\Delta V_m} \left[\frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left[\left(\frac{W_1}{kT} - \frac{Z_1}{k}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{W_2}{kT} - \frac{Z_2}{k}\right) \left(\frac{\alpha}{\alpha^*}\right)^{1/2} \right] \left(\frac{T}{T_m}\right) \right]. \quad (1.3.46)$$

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

параметров границы. Из анализа (1.3.46) следует также, что зависимость V^T от температуры может быть весьма нетривиальной. Характер поведения кривой $V^T(T)$ определяется соотношением термодинамических констант материала и величиной свободного объема границ α .

Сопоставление с экспериментальными данными

Для точного количественного сопоставления полученных выражений (1.3.44), (1.3.45) и (1.3.46) с экспериментом необходимо располагать надежными данными о термодинамических параметрах материалов, включая $\gamma_{S/L}^0$, $S_{S/L}$ и сведениями о величине свободного объема границ зерен α . К сожалению, экспериментальные сведения о значениях α в материалах, как правило, отсутствуют. Поэтому мы вынуждены ограничиться качественным сопоставлением с экспериментом.

Прежде всего, следует отметить, что модель дает экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии D_b от давления P (1.3.45), наблюдаемую в экспериментах, и предсказывает линейную зависимость энергии границы от P (1.3.44). Оценим абсолютную величину активационного объема V^T по формуле (1.3.46). При характерных значениях параметров $K\Omega/kT_m \approx 1.5 \cdot 10^2$, $\Delta V_m = 5 \cdot 10^{-2}$, $\alpha_B = 10 \div 50$ (см. (1.3.40)), $T/T_m = 0.5$ получим $V^T/\Omega \approx 0.67 \div 3.3$. Эти величины хорошо согласуются с экспериментальными значениями V^* , которые в соответствии с данными, помещенными в табл. 1.3.4, лежат в интервале $(0.5 \div 5.5)\Omega$.

Рассмотрим теперь зависимость активационного объема V^T от температуры. В соответствии с (1.3.46) связь $V^T(T)$ может быть представлена следующим образом:

$$V^T(T) = A^T(\alpha) - B^T(\alpha)T. \quad (1.3.47)$$

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

Таблица 1.3.4. Экспериментальные данные по влиянию давления на зернограничную диффузию

№	Граница в структуре	Диффундирующий атом	Кристаллографические параметры		$K \cdot 10^9$, Па	$P^{\max}$, Па·10 ⁹	Т, К	$\frac{V^*}{\Omega}$
			ось	угол				
1	Ag	Ag			110	0.75	810	1.1±0.2
2	Al	Zn			78.877	1.2	598	0.8±0.1
3	Cu-7.5%In					1.0	603	1.4
	Cu-7.5%In					1.15	653	0.7
4	Cu-7.5%In	In	<100>	36.9		1.05	973	-1.3±1.3
	Cu-7.5%In	In	<100>	45			973	-3.3±2.6
5	α -Zr	Co			102.84	0.9	668	0.16±0.14
6	Sn-Ge	In	<001>			1.15	434	5.5
7	Al	Al	<100>	31.8±0.4		1.0	723	1.19±0.06
	Al	Al	<110>	32.0±1.0		1.0	805	3.24
	Поликрист. Al							0.64
8	Sn		<001>	22.5			481	0.3

ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

2.1. Введение

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

Термин «неравновесные границы» зерен был введен Памфри и Гляйтером в 1975 г. Рассматривая структуру границ в неравновесных условиях, встречающихся при некоторых процессах в твердом теле, таких, как рекристаллизация и зернограничное проскальзывание, адсорбция границами вакансий и решеточных дислокаций, авторы высказывают следующие утверждения:

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

Мы прибегли здесь к обширному цитированию, поскольку ядро введенного Памфри и Гляйтером функционального определения осталось до настоящего времени неизменным. И сегодня понятие неравновесных границ зерен используют для описания границ зерен, обладающих повышенной энергией и/или обнаруживающих аномалии в кинетических (диффузионных) свойствах. В большинстве работ неравновесность границ связывают с их взаимодействием с решеточными дислокациями.

В настоящее время понятие «неравновесные границы зерен» оказалось весьма широко используемым. В литературе встречаются его применения при описании особых свойств мигрирующих границ зерен (при описании ускорения миграции и генерации дислокаций и точечных дефектов), при объяснении зернограничных процессов в условиях сверхпластичности (деформационно-стимулированной диффузии, миграции, проскальзывания) при описании аномалий в диффузионных свойствах нано- и микрокристаллических материалов (ускоренного спекания, повышенной пластичности, низкой структурной стабильности) и др.

Для строгого определения понятия «неравновесная граница» необходимо решить следующие задачи. Во-первых, необходимо учесть, что всякая граница зерна, являясь дефектом кристаллической решетки, является, очевидно, неравновесным объектом. Следовательно, при описании границ необходимо, прежде всего, задать исходный (нулевой) уровень неравновесности и указать меру, характеризующую степень исходной неравновесности. Во-вторых, при описании собственно неравновесных границ, т.е. (в соответствии с определениями Грабского и Корского и Памфри и Гляйтера) границ с внесенными в них дефектами, следует вести отсчет от этого нулевого уровня и, используя ту же меру, указать степень «избыточной» «дополнительной» неравновесности.

К сожалению, часто используемые в литературе определения неравновесности не отвечают этим очевидным требованиям. Рассмотрим эти определения подробнее.

В ряде работ в качестве характеристики степени неравновесности границ была использована энергия границы. Равновесной границей было предложено считать границу, обладающей минимумом свободной энергии (при заданных внешних условиях) и, соответственно, неравновесной – границу, обладающую избыточной энергией. Такое тривиальное определение, очевидно, имеет ряд недостатков. Прежде всего, оно нефункционально. Значения равновесной энергии границ даже в чистых металлах, вообще говоря, неизвестны. Поэтому, даже определив энергию границы, по ее величине нельзя будет однозначно установить, является ли данная граница равновесной или неравновесной.

(Как будет показано ниже, для определения состояния границы недостаточно указать на ее повышенную энергию, необходимо также учесть, в каком виде «пришла» эта дополнительная энергия, изменилась ли при этом структура границы. Из анализа следует, что увеличение энергии границы вследствие ее искривления или вследствие попадания в нее дефектов должно приводить к разным последствиям. В первом случае диффузионные свойства границы практически не изменятся. Во втором случае возможно существенное увеличение диффузионной проницаемости границы.)

В ряде работ было предложено другое определение: неравновесными было предложено считать границы, создающие дальнodelствующиe поля напряжений. Нетрудно убедиться, однако, что наличие дальнodelствующeго поля не является ни необходимым, ни достаточным условием неравновесности. Рассмотрим случай, когда границы зерен взаимодействуют с мощными потоками точечных дефектов. Известно, что диффузионные свойства таких границ при определенных условиях могут существенно отличаться от

обычных и для их описания используется понятие неравновесности. В то же время поля напряжений, создаваемых такими границами, очевидно, не будут дальнодействующими.

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

По нашему мнению, определение понятия неравновесности границ зерен может быть дано с помощью понятия свободный объем границы. Как уже отмечалось, область границ зерен в силу ее меньшей атомной упорядоченности обладает некоторым избыточным объемом по сравнению с идеальной кристаллической решеткой. Свободный объем границы при нуле абсолютной температуры – геометрически необходимый свободный объем – задает исходный (нулевой) уровень неравновесности границы.

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

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

2.2. Структура и диффузионная проницаемость неравновесных границ зерен

2.2.1. Экспериментальные данные и теоретические представления

Общее состояние проблемы описания неравновесных границ подробно освещено во введении. Остановимся здесь подробнее на теоретических представлениях, используемых

для объяснения феномена неравновесности. Центральное место здесь занимает модель Борисова, связывающая энергию активации диффузии с энергией границ зерен.

В модели Борисова постулируется подобие микромеханизмов диффузии в кристаллической решетке и в границе зерна. Отличие в их диффузионных свойствах объясняется снижением энергии активации миграции атомов в границе вследствие того, что граница обладает избыточной свободной энергией γ_b . Связь между параметрами зернограницной диффузии – энергией активации Q_b и предэкспонентой D_{b0} – и соответствующими параметрами объемной диффузии Q_v и D_{v0} определяется соотношением

$$Q_b = Q_v + kT \ln(D_{v0}/D_{b0}) - 2\gamma_b b^2. \quad (2.2.1)$$

При таком подходе изменение диффузионных свойств границы при деформации объясняется увеличением ее свободной энергии (от γ_b до γ_b^+) за счет энергии аккумулированных в ней дислокаций $\Delta\gamma$:

$$\gamma_b^+ = \gamma_b + \Delta\gamma. \quad (2.2.2)$$

Подставляя (2.2.2) в соотношение (2.2.1), нетрудно получить выражение для энергии активации Q_b^* и коэффициента диффузии D_b^* в неравновесной границе:

$$Q_b^* = Q_b + \Delta\gamma_b b^2; \quad D_b^* = D_b \exp(\Delta\gamma b^2/kT). \quad (2.2.3)$$

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

Как видно из полученного выражения, для заметного увеличения коэффициента зернограницной самодиффузии при деформации необходимо весьма существенное повышение удельной энергии границ $\Delta\gamma$: для изменения D_b на два порядка, как это наблюдается в опытах, при $T=0.5T_m$ требуется увеличение свободной энергии границ γ_b на величину $\Delta\gamma b^2$, близкую к $2 kT_m$ (T_m – температура плавления, k – постоянная Больцмана). (Заметим, что свободная энергия равновесных границ при таких температурах составляет примерно $2.5 \div 3 kT_m$. (см. табл. 1.2.1 и 1.2.4))

Оценим плотность дислокаций в границе ρ_b , которая могла бы обеспечить столь высокий уровень избыточной энергии $\Delta\gamma^*$. Как показано Лойковским, величина $\Delta\gamma$ складывается в основном из энергии ядер попавших в границу решеточных дислокаций и энергии их близкодействующих упругих полей:

$$\Delta\gamma = \frac{\rho_b Gb^2 + \rho_b Gb^2 \ln(1/\rho_b S_0)}{2\pi}. \quad (2.2.4)$$

(S_0 – радиус ядра дислокации.) Подставляя в эту формулу характерные значения параметров $Gb^3/kT_m \cong 50$, нетрудно убедиться, что для достижения указанного уровня избыточной энергии ($\Delta\gamma \cdot b^2 \cong 2kT_m$) в границах зерен необходимо создать плотность дислокаций, близкую к $\rho_b^* \cong 3 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Это весьма высокая плотность (расстояние между дислокациями в границе составляет при такой плотности $\rho_b^{-1} \cong 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$), по-видимому, недостижимая при обычной высокотемпературной деформации. Действительно, по оценкам Варина и Тангри, характерная плотность дислокаций, формирующаяся в границах в таких условиях, не превышает 10^7 м^{-1} . (Расчеты для аустенитной стали показывают, что при плотности дислокаций $\rho_b \sim 2 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ соответствующее приращение энергии $\Delta\gamma$ составляет не более 5% от равновесного значения энергии γ_b .) Приведенные оценки показывают, что использование модели Борисова для расчета параметров деформационно-стимулированной диффузии встречает серьезные трудности.

Возникшая проблема кратко может быть сформулирована в виде следующего вопроса. Как объяснить, что введение в границу сравнительно небольшого числа (небольшой плотности) решеточных дислокаций, при котором не происходит существенного повышения ее свободной энергии, может привести к существенным изменениям диффузионной проницаемости границ?

В рамках традиционных подходов этот вопрос не находит естественного ответа. По нашему мнению, для описания деформационно-стимулированной зернограницной диффузии целесообразно использовать описанную выше модель равновесных границ. В соответствии с этой моделью основным структурным параметром, определяющим величину свободной энергии границы и ее диффузионные характеристики, является свободный объем границы ΔV_b . При этом энергия границ довольно слабо – линейно – зависит от величины свободного объема, в то время как ее диффузионная проницаемость – весьма сильно (экспоненциально). Учет этого различия в степени влияния свободного объема γ_b на D_b позволяет легко решить указанную выше проблему. Действительно, бомбардирующие границу решеточные дислокации приносят в нее дополнительный свободный объем. Это приводит к изменению энергии границы и к изменению ее диффузионных свойств. При этом, (при типичных условиях деформирования) энергия границы, в силу ее слабой зависимости от величины свободного объема, повышается

лишь на десятки процентов, а коэффициент зернограничной диффузии, вследствие указанной нелинейности, может возрасти в десятки раз.

2.2.2. Модель неравновесных границ зерен

Основные предположения

1. Неравновесная граница отличается от равновесной границы величиной свободного объема: это граница, в которую таким или другим способом внесен дополнительный (по отношению к геометрически необходимому) свободный объем.
2. Мерой неравновесности границы в этом случае является величина внесенного в границу дополнительного свободного объема.

Энергия, энтропия, диффузия в неравновесных границах

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

$$V^S = V_b + V^+; \quad \alpha^S = \alpha + \Delta\alpha. \quad (2.2.5)$$

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

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

$$r_L^S = r_L (1 + \Delta\alpha / \alpha)^{1/2}. \quad (2.2.6)$$

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

$$\gamma_b^{0+} = \alpha^S (\lambda \delta \rho + 2\gamma_{S/L}^0 (1 + \delta / r_L^S) - \gamma_0) + \gamma_0, \quad (2.2.7)$$

$$S_b^+ = \alpha^S (1 + \delta / r_L^S) S_{S/L} + S_b^c(\alpha^S). \quad (2.2.8)$$

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

$$\gamma_b^{0+} = (\alpha + \Delta\alpha) A + \gamma_0 = \gamma_b^0 + A \Delta\alpha, \quad (2.2.9)$$

$$S_b^+ = (\alpha + \Delta\alpha) (1 + \delta / r_L) S_{S/L} + S_b^c(\alpha) = S_b + \Delta\alpha (1 + \delta / r_L) S_{S/L}. \quad (2.2.10)$$

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

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

$$\gamma_b^+ = \gamma_b + \alpha^+((\lambda\delta\rho + 2(\gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L})(1 + \delta/r_L) - \gamma_0)). \quad (2.2.11)$$

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

$$\Delta\gamma/\gamma_b = \Delta\alpha((\lambda\delta\rho + 2(\gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L})(1 + \delta/r_L) - \gamma_0)/\gamma_b). \quad (2.2.12)$$

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

$$D_b^* = D_L, \quad Q_b^* = Q_L, \quad D_{b0}^* = D_{L0} \quad \text{при } \Delta\alpha \geq \alpha_A, \quad (2.2.13)$$

$$D_b^* = D_{b0}^* \exp(-Q_b^+/kT) \quad \text{при } \Delta\alpha < \alpha_A. \quad (2.2.14)$$

Здесь величина предэкспоненциального множителя D_{b0}^* определяется выражением

$$D_{b0}^* = \varphi D_{L0} \exp\{[Z_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + Z_2([\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)]^{1/2} - 1)]/k\}. \quad (2.2.15)$$

Значение энергии активации самодиффузии вычисляется по формуле

$$Q_b^* = W_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + W_2([\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)]^{1/2} - 1) + Q_L. \quad (2.2.16)$$

Величина параметра α_A в (2.2.13) и (2.2.14) равна

$$\alpha_A = \alpha^* - \alpha. \quad (2.2.17)$$

В предельном случае малых приращений свободного объема ($\Delta\alpha \ll \alpha$, $\Delta\alpha < \alpha_A$) выражение для D_b^* (2.2.14) может быть существенно упрощено:

$$D_b^* = D_b \exp(\Delta\alpha/\alpha_B); \quad \Delta\alpha < \alpha_A; \quad \Delta\alpha/\alpha \ll 1. \quad (2.2.18)$$

Здесь параметр α_B определяется по формуле:

$$\alpha_B^{-1} = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left[\frac{W_1}{kT} - \frac{Z_1}{k} + \frac{1}{2} \left(\frac{W_2}{kT} - \frac{Z_2}{k} \right) \left(\frac{\alpha}{\alpha^*} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.2.19)$$

(При указанных в табл. 2.2.1 характерных значениях термодинамических параметров, $T=0.5T_m$ и $\alpha=0.35 \div 0.4$, величина $\alpha_B \cong 2 \cdot 10^{-2}$.)

2.2.3. Обсуждение результатов. Влияние избыточного свободного объема на энергию границ γ_b^* и коэффициент зернограничной самодиффузии D_b^*

Полученные выражения (2.2.12) и (2.2.18) позволяют количественно оценить степень влияния избыточного свободного объема на величину свободной энергии γ_b^+ и коэффициента диффузии D_b^* неравновесных границ зерен.

Как видно из (2.2.12), энергия границ линейно зависит от величины избыточного свободного объема. Степень ее изменения за счет введения дополнительного объема характеризуется параметром $\Delta\gamma/\gamma_b$, вычисляемым по формуле (2.2.12). При характерных значениях параметров $2r_L \cong 2b \cong \delta$ выражение (2.2.12) может быть представлено в следующем удобном для оценок виде:

$$\Delta\gamma/\gamma_b = \Delta\alpha(\lambda\rho\delta + 6(\gamma_{S/L}^0 - S_{S/L}T) - \gamma_0)/\gamma_b. \quad (2.2.20)$$

Предположим для определенности, что $T = 0,5T_m$, и для проведения численных оценок возьмем два характерных значения избыточного свободного объема границ $\Delta\alpha$: $\Delta\alpha_1=0.05$ и $\Delta\alpha_2=0.1$. В соответствии с (2.2.5) абсолютные приращения свободного объема при этом составляют ($\Delta V_m \cong 5 \cdot 10^{-2}$) $V_{b1}^+ \cong 0.25\%$ и $V_{b2}^+ \cong 0.5\%$. При обычной величине исходного свободного объема $\alpha \cong 0.35$, выбранные значения $\Delta\alpha$ отвечают условиям $\Delta\alpha < \alpha$ и $\Delta\alpha + \alpha < \alpha^*$, что позволяет использовать для оценок приближенные выражения (2.2.12) и (2.2.18). Подставляя в (2.2.12) характерные величины термодинамических констант материалов, указанные в табл. 2.2.1, и указанные значения $\Delta\alpha_1$ и $\Delta\alpha_2$, получим: $\Delta\gamma/\gamma_b(\Delta\alpha_1)=0.125$; $\Delta\gamma/\gamma_b(\Delta\alpha_2)=0.25$. Это означает, что введение в границу дополнительного свободного объема $\Delta\alpha_1 \cong 0.05$ и $\Delta\alpha_2 \cong 0.1$ приводит к увеличению ее энергии на 12.5% и 25%, соответственно.

Определим теперь, как при этом меняется коэффициент зернограничной диффузии. В соответствии с (2.2.18) его величина при введении дополнительного объема $\Delta\alpha$ возрастает в $\exp(\Delta\alpha/\alpha_b)$ раз. Подставляя в (2.2.18) указанные значения $\Delta\alpha_1$ и $\Delta\alpha_2$, получим (при $\alpha_b=0.02$): $D_b^+(\Delta\alpha_1)=12.2D_b$; $D_b^+(\Delta\alpha_2)=148D_b$. Таким образом, незначительному изменению энергии границы соответствует весьма существенное увеличение ее диффузионной проницаемости.

Изложенная модель создает предпосылки для строгого описания аномалий зернограничной диффузии, связанных с изменением свободного объема границ зерен. Для перехода к такому описанию необходим анализ конкретных процессов накопления

свободного объема в границах в конкретных условиях испытаний. Такой анализ для случая, когда дополнительный свободный объем в границу приносят решеточные дислокации, проведен ниже.

Таблица 2.2.1. Значения параметров, используемые при расчетах

Параметры	Обозн.	Значение
Энергия активации самодиффузии в расплаве	Q_L	3.6 kT_m
Предэксп. множитель коэффициента диффузии в расплаве	D_{L0}	$8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$
Коэффициент самодиффузии в расплаве ($T=T_m$)	D_L	$1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Энергия активации зернограницной самодиффузии	Q_b	9 kT_m
Предэксп. множитель коэффициента зернограницной самодиффузии	D_{b0}	$2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$
Коэффициент зернограницной самодиффузии ($T=0.5T_m$)	D_b	$3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$
Энтальпия поверхности жидкость-кристалл	$\gamma_{S/L}^0$	$\gamma_{S/L}^0 b^2 = 1 \text{ kT}_m$
Энтропия поверхности жидкость-кристалл	$S_{S/L}$	$S_{S/L} b^2 = 0.8 \text{ k}$
Энтальпия границы зерна ($\alpha\alpha=0.35$)	γ_b^0	$\gamma_b^0 b^2 = 4.1 \text{ kT}_m$
Энтропия границы зерна ($\alpha\alpha=0.35$)	S_b	$S_b b^2 \cong 2.33 \text{ k}$
Свободная энергия границы зерна ($T=0.5T_m$)	γ_b	$\gamma_b b^2 \cong 2.9 \text{ kT}_m$
Свободная энергия «сухих» участков границы	γ_0	$\gamma_0 b^2 \cong 1.4 \text{ kT}_m$
Свободный объем границы зерна	V_b	$1.75 \cdot 10^{-2}$
Относительный свободный объем границы	α	0.35
Критический свободный объем границы	α^*	0.5
Избыточный свободный объем границы	$\Delta\alpha$	0.05; 0.1
Вектор Бюргера	b	$2.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$
Ширина границы зерна	δ	$5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$
Атомный объем	Ω	$1.6 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$
Характерный размер зерна	d	$d/b \cong 10^4$
Величина объемного расширения при плавлении	ΔV_m	$5 \cdot 10^{-2}$
Удельная теплота плавления Плотность	$\left. \begin{matrix} \lambda \\ \rho \end{matrix} \right\}$	$\lambda \rho b^3 = 1.5 \text{ kT}_m$
Температура плавления Модуль сдвига	$\left. \begin{matrix} T_m \\ G \end{matrix} \right\}$	$G\Omega/kT_m = 50$

2.3. Структура и диффузионные свойства границ зерен, содержащих внесенные решеточные дислокации

2.3.1. Экспериментальные данные и теоретические представления

Известен целый ряд экспериментальных работ, посвященных исследованию диффузионных процессов в границах зерен, содержащих внесенные решеточные дислокации. Прежде всего это работы, в которых определялись диффузионные свойства границ в материалах, подвергнутых малым пластическим деформациям.

Полученные при этом результаты оказываются весьма противоречивыми. С одной стороны, в ряде работ обнаружено существенное увеличение диффузионной проницаемости границ после делокализации в них решеточных дислокаций. Так, например, при исследовании твердого раствора Ni-5%Al проведено сравнение температур делокализации T_d в равновесных границах зерен и в границах зерен материала, подвергнутого деформации ~0.5% при комнатной температуре. Исследования показали, что во втором случае температура делокализации на 50-100° ниже, чем в первом. Это позволило сделать вывод, что диффузионная подвижность атомов в неравновесных границах заметно выше, чем в равновесных. Аналогичные результаты и, в частности, существенное снижение температуры делокализации после малой предварительной деформации были получены в серии работ, проведенных на аустенитной стали.

Были развиты и теоретические представления, позволяющие качественно объяснить наблюдаемые результаты. В соответствии с ними попадающие в границу зерна решеточные дислокации накапливаются в границе, что приводит к повышению ее свободной энергии. Увеличение свободной энергии, в свою очередь, является причиной возрастания диффузионной проницаемости границы. Для описания этой связи пользуются соотношением Борисова.

С другой стороны, в работе В. Лойковского, специально посвященной изучению влияния делокализации на зернограницную диффузию, получены результаты, противоречащие указанным выше. На основе сравнения данных об относительной доле границ, содержащих неде локализованные дислокации, в образцах, прошедших разную предварительную обработку, авторы делают вывод, что делокализация (при плотности дислокаций до 10^7 м/м²) не приводит к изменению функции распределения диффузионной проницаемости границ зерен. Эта точка зрения получила свое развитие, были высказаны и теоретические соображения в пользу указанного вывода. Поскольку плотность внесенных в границу дислокаций невелика, связанное с ними изменение энергии границ также не

может быть значительно и, следовательно (в соответствии с моделью Борисова), изменение диффузионных свойств границ не может быть существенным.

Таким образом, в рамках традиционных представлений вопрос о влиянии решеточных дислокаций на диффузионные свойства границ не получил однозначного решения. Рассмотрим его с позиции развиваемой здесь теории.

2.3.2. Модель диффузионных свойств границ зерен в области ядра делокализующейся дислокации

Основные предположения

1. Решеточная дислокация обладает избыточным свободным объемом.
2. При попадании дислокации в границу зерна и делокализации ее ядра происходит изменение свободного объема границы: свободный объем дислокации “передается” границе и создает в ней дополнительный свободный объем.
3. Свободный объем, связанный с ядром дислокации, по мере делокализации диффузионно перераспределяется в границе.
4. Диффузионные и термодинамические свойства границы в области ядра делокализующейся дислокации вследствие наличия избыточного свободного объема существенно изменяются.
5. Изменение диффузионных свойств заметно в течение конечного времени – времени диффузионного влияния дислокаций, в течение которого избыточный свободный объем, связанный с ядром дислокации, «размазывается» на достаточно большой площади границы – в области диффузионного влияния дислокации.
6. В случае, когда границу зерна бомбардирует поток решеточных дислокаций, возможно возникновение условий, при которых в каждый момент времени в каждой точке границы будет поддерживаться некоторый постоянный (стационарный) уровень избыточного свободного объема. Это приведет к стационарному (постоянному во времени) изменению диффузионных свойств границы зерна. Масштаб изменений диффузионных свойств границ зерен будет зависеть от интенсивности потока решеточных дислокаций на границу, т.е. от скорости внутризеренной деформации (или миграции границы) и скорости диффузионного «ухода» избыточного свободного объема из границ, зависящей, в частности, от размера зерна, материала.

Избыточный свободный объем

Как известно, при введении решеточной дислокации с вектором Бюргерса b в кристалл в последнем возникает некоторый избыточный объем V_0 . Этот объем локализован в

области ядра дислокации, и его абсолютная величина (на единицу длины дислокации) составляет

$$V_0 = \psi b^2. \quad (2.3.1)$$

Здесь ψ – геометрический множитель порядка единицы.

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

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

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

свободного объема v [см²/см], отвечающей условию $\int_0^{r_0} v dr = V_0$. При равномерном

распределении плотности вектора Бюргерса в ядре дислокации $[0, r_0]$ величина w^0 определяется выражением $w^0 = b/r_0$ и величина v , вычисляется соответственно, по формуле $v = V_0/r_0$. Это означает, что связь между w^0 и v с учетом (2.3.1) может быть представлена в виде:

$$v = w^0 V_0 / b = \psi w^0 b. \quad (2.3.2)$$

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

$$t_d \cong A_1 (r_d/b)^3 kT / D_b \delta G. \quad (2.3.3)$$

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

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

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

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

этими дислокациями дополнительный свободный объем в границе с учетом соотношений (2.3.1) и (2.3.2) определяется выражением:

$$V^+ = \psi \frac{b}{\delta} (w_t^0 + w_n^0) = \psi_1 (w_t^0 + w_n^0). \quad (2.3.4)$$

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

$$V_0^+ = \psi_1 b / r_0. \quad (2.3.5)$$

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

$$V_r^+ = \psi_1 b / r(t). \quad (2.3.6)$$

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

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

$$V_r^S = V_b + V_r^+. \quad (2.3.7)$$

(Очевидно, что это приближение справедливо лишь для обычных (random) границ, имеющих углы разориентировки, далекие от специальных значений.) Разделив обе части

(2.3.2) на ΔV_m и вводя обозначения $\alpha_r^S = V_r^S / \Delta V_m$, $\Delta\alpha_r = V_r^+ / \Delta V_m$, перейдем к более удобному параметру $\alpha = V_b / \Delta V_m$ – относительному свободному объему границ зерен:

$$\alpha_r^S = \alpha + \Delta\alpha_r. \quad (2.3.8)$$

Диффузионные свойства границы в области ядра делокализуемой дислокации

Выше получены соотношения, позволяющие связать параметры зернограницной самодиффузии со значениями равновесного α и избыточного $\Delta\alpha$ свободного объема границ. Выражение для коэффициента зернограницной диффузии D_b^* в предельном случае малого избыточного свободного объема границ $\Delta\alpha \ll \alpha$, $\Delta\alpha < \alpha_A$ может быть представлено в виде:

$$D_b^* = D_b \exp(\Delta\alpha / \alpha_B); \quad \Delta\alpha / \alpha \ll 1, \Delta\alpha / \alpha_A < 1. \quad (2.3.9)$$

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

$$D_b^* = D_L; \quad \Delta\alpha / \alpha_A \geq 1. \quad (2.3.10)$$

Величина параметра α_A в (2.3.9) и (2.3.10) определяется по формуле

$$\alpha_A = \alpha^* - \alpha, \quad (2.3.11)$$

где $\alpha^* = 0.5$ – критическое значение свободного объема границы, при достижении которого объемная доля жидкоподобной L-фазы границы оказывается равной объемной доле L-фазы и становится возможной легкая диффузия по L-фазе. Величина параметра α_B в (2.3.9) зависит от термодинамических констант материала и равновесного свободного объема границы α . Для последующих оценок будем использовать приближенное значение $\alpha_B \approx 0.02$.

Подставляя в (2.3.9) и (2.3.10) полученное выше выражение (2.3.6), нетрудно определить зависимость коэффициента зернограницной диффузии в ядре делокализуемой дислокации D_{br}^* от ширины ее ядра r :

$$D_{br}^* = D_L, \quad r \leq r_A; \quad (2.3.12)$$

$$D_{br}^* = D_b \exp(r_B / r), \quad r > r_A. \quad (2.3.13)$$

Здесь параметр r_A характеризует размер области ядра дислокации, внутри которой суммарный свободный объем границы α_r^S превышает критическое значение α^* , т.е. области, где диффузионные параметры границы соответствуют диффузионным

параметрам (переохлажденного) расплава. Величина r_A определяется из соотношения $\alpha + \Delta\alpha_r = \alpha^*$ и с учетом (2.3.6) и (2.3.11) равна:

$$r_A = \psi_1 b / V_m (\alpha^* - \alpha) = \psi_1 b / V_m \alpha_A. \quad (2.3.14)$$

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

Параметр r_B в выражении (2.3.15) условно может быть назван радиусом области диффузионного влияния дислокации. Действительно, в соответствии с (2.3.13) при радиусе ядра дислокации, отвечающем условию $r_A < r < r_B$, коэффициент диффузии границы D_{br}^* в области ядра дислокации существенно – на фактор $\exp(r_B/r)$ – отличается от коэффициента диффузии вне ядра D_b . При радиусе ядра r , превышающем r_B ($r > r_B$), это отличие становится не столь существенным и при $r \gg r_B$, очевидно, $D_{br}^* \cong D_b$. Величина параметра r_B в соответствии с (2.3.6) и (2.3.7) определяется соотношением:

$$r_B = \psi_1 b / \alpha_B V_m. \quad (2.3.15)$$

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

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

$$D_{bl}^* = D_L, \quad r < r_A; \alpha > \alpha_A. \quad (2.3.16)$$

В области d среднее значение коэффициента зернограничной диффузии определяется из (2.3.9) с помощью приближенного выражения:

$$D_{bd}^* = D_b \frac{\alpha_B}{\alpha_A - \alpha_B} (e^{\alpha_A / \alpha_B} - e). \quad (2.3.17)$$

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

В области s среднее значение коэффициента диффузии D_{bs}^* из (2.3.9) можно определить по формуле:

$$D_{bS}^* = D_b \frac{\alpha_B}{\alpha_B - \alpha_1} (e - e^{\alpha_1/\alpha_B}). \quad (2.3.18)$$

(При $\alpha_1 \rightarrow 0$ из (2.3.18) получаем $D_{bS}^* \cong 1.7D_b$).

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

$$D_{bl}^* = \frac{D_{bl}^* D_{bd}^*}{D_{bl}^* (1 - r_A / r_B) + D_{bd}^* (r_A / r_B)}. \quad (2.3.19)$$

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

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

$$\langle D_{br}^* \rangle = \frac{D_{bl}^* D_{bS}^*}{D_{bl}^* (1 - r_B / r_1) + D_{bS}^* (r_B / r_1)}. \quad (2.3.20)$$

Оценим теперь характерное время t_1 , в течение которого диффузионные свойства границы в области ядра упавшей в границу дислокации будут заметно отличаться от диффузионных свойств равновесной границы. Назовем этот параметр t_1 временем влияния дислокации на диффузионные свойства границы (для краткости временем диффузионного влияния). В первом приближении величина t_1 может быть оценена как время «размывания» ядра дислокации до характерного размера r_B [r_B – радиус диффузионного влияния (2.3.15)]. Значение t_1 может быть вычислено по формуле:

$$t_1 = A_1 (r_B / b)^3 kT / D_{bl}^* \delta G. \quad (2.3.21)$$

Подставляя в (2.3.21) характерные значения параметров: $A_1=10$; $r_B=500b$; $D_{bl}^*=45D_b$; $D_b(T=0.5T_m)=3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$; $Gb^3/kT=100$; $\delta=2b$, получим: $t_1=2 \cdot 10^{-1} \text{ с}$.

Сравним время диффузионного влияния дислокации t_1 с временем делокализации t_d . Величина t_d , как известно, представляет собой время, в течение которого исчезает электронно-микроскопический контраст от попавшей в границу дислокации. Это происходит при размывании ее ядра на характерное расстояние r_d , составляющее 1-3 экстинкционных размера. (Величина r_d составляет примерно $6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.) С учетом (2.3.3) и (2.3.16) отношение t_1/t_d может быть представлено в виде:

$$t_1 / t_d = (r_B / r_d)^3. \quad (2.3.22)$$

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

Достаточно очевидно, что локальное изменение диффузионных свойств границы зерна в области ядра делокализуемой дислокации в течение времени t_1 будет влиять на диффузионные свойства границы зерна в целом. Величина D_b при наличии в границе зерна двух областей с различным коэффициентом диффузии (области ядра размера r_1 со средним коэффициентом диффузии $\langle D_b^* \rangle$ и области равновесной границы размера $d - r_1$ с коэффициентом D_b) определяется соотношением:

$$\bar{D}_b = \frac{D_b \langle D_b^* \rangle}{(1 - r_1 / d) \langle D_b^* \rangle + (r_1 / d) D_b}. \quad (2.3.23)$$

Как видно из приведенного выражения, в материале с большим размером зерен $d \gg r_1$ влияние попавшей в границу дислокации на диффузионные свойства границы незначительно:

$$\bar{D}_b = D_b (1 + r_1 / d) \quad (r_1 \ll d). \quad (2.3.24)$$

В то же время в материалах с ультрамелким зерном ($d \approx 10^3 \text{ b}$), для которых выполняется соотношение $r_1 \approx d$, это влияние может быть весьма существенным. В этом случае выражение (2.3.23) принимает вид:

$$\bar{D}_b = \langle D_b^* \rangle d / r_1 \quad (2.3.25)$$

и величина $\bar{D}_b$ может заметно превысить равновесное значение D_b .

2.3.3. Сопоставление с экспериментом. Влияние малых деформаций на диффузионные свойства границ зерен

Проведенный анализ показывает, что внесенные в границу зерна решеточные дислокации в ходе делокализации оказывают существенное влияние на диффузионные свойства границ. Это хорошо согласуется с результатами указанных выше экспериментальных работ. Развита здесь модель позволяет также объяснить и результаты описанной дискуссионной работы Лойковского. Покажем, что в свете изложенных выше представлений полученные в этой работе экспериментальные данные могут быть иначе интерпретированы, и при новой интерпретации вполне могут быть согласованы с

традиционной концепцией. Для того, чтобы в этом убедиться, перейдем к более подробному анализу работы Лойковского.

В работе исследовались образцы двух типов А и В из нержавеющей стали (С-0.06; Cr-19.0; Ni-18.6). Образцы типа А были продеформированы на 1%, для того чтобы ввести дислокации в границы зерен. Образцы типа В были продеформированы на 2%, отожжены при температуре $T_x=873\text{K}$ в течение $t_x=5$ мин, а затем снова продеформированы на 1% для повторного введения дислокаций в границы. Достижимая при такой деформации линейная плотность дислокаций в границах составила $P_x \cong 10^7 \text{ м}^{-1}$.

Далее тонкие фольги из этих образцов быстро нагревались (20 К/с) до заданных температур T_i (643-743 К) и выдерживались при этих температурах $t_y=1$ мин. В полученных таким образом фольгах исследовались 100 случайно выбранных границ зерен и определялось число границ f , свободных от дислокаций, как функция температуры T_i . Было обнаружено, что за исключением самых высоких температур отжига 743К заметные отличия между кривыми $f(T_i)$ для образцов типа А и В отсутствуют. (При $T_y=743\text{K}$ в образцах типа А (через $t_y=1$ мин) доля границ, содержащих дислокации, составляет 20%). Авторы интерпретируют эти результаты как свидетельство отсутствия влияния предварительно внесенных дислокаций (образцы типа В) на диффузионные свойства границ.

По нашему мнению, эти результаты могут также свидетельствовать о том, что время диффузионного влияния дислокаций t_1 при температуре первого отжига ($T_x=873\text{K}$) меньше времени $t_x=5$ мин этого отжига: $t_1 < t_x$. В этом случае диффузионные параметры границ в образце В (очевидно, изменившиеся после предварительной деформации) за время t_1 «вернулись» к исходному состоянию. И при последующей деформации (1%) дислокации и в образцах типа А, и в образцах типа В попадали в практически не отличающиеся по свойствам «равновесные» границы. Для обоснования этой точки зрения оценим величину t_1 и сравним ее с временем отжига t_x .

Точное вычисление времени диффузионного влияния дислокаций, внесенных в границы в результате малой пластической деформации, требует специального анализа, учитывающего взаимное влияние распределенных в границе дислокаций. Здесь мы ограничимся приближенной оценкой, основанной на использовании соотношения (2.3.21) для времени диффузионного влияния единичной дислокации. Использование этого выражения возможно, очевидно, лишь при малой плотности дислокаций в границе ρ_b , когда расстояние между ними ρ_b^{-1} сопоставимо с радиусом диффузионного влияния

единичной дислокации r_B . В рассматриваемом нами случае $\rho_b \sim 10^7 \text{ м}^{-1}$, т.е. расстояние между дислокациями составляет (при $b=2.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$) $\rho_b^{-1} \cong 400b$. Эта величина близка к $r_B \cong 500b$, и для приближенной оценки t_1 соотношение (2.3.21) может быть использовано.

Поскольку точные значения диффузионных параметров исследованного Лойковским материала неизвестны, прямые вычисления t_1 по формуле (2.3.21) не дадут достаточно убедительных результатов. В связи с этим, учитывая связь (2.3.22) между t_1 и величиной t_d , для оценки t_1 целесообразно использовать полученные в рассматриваемой работе экспериментальные данные о времени делокализации дислокаций в границах. В соответствии с (2.3.3) время делокализации t_d^x при температуре T_x связано с величиной t_d^y , измеренной при $T=T_y$, простым соотношением:

$$t_d^x = t_d^y \frac{T_x}{T_y} \exp \left[-\frac{Q_b}{kT_m} \left(\frac{T_m}{T_y} - \frac{T_m}{T_x} \right) \right]. \quad (2.3.26)$$

Предположив, что время делокализации дислокаций при $T_y=743\text{К}$ составляет примерно $t_d^y=1$ мин (доля границ, содержащих дислокации, после одной минуты выдержки при этой температуре составляет 20%), нетрудно оценить величину t_d^x при температуре отжига $T_x=873\text{К}$. Подставляя в (2.3.26) следующие значения параметров: $t_d^y=1$ мин; $T_x=873\text{К}$; $T_y=743\text{К}$ и принимая для нержавеющей стали $Q_b=9 \text{ кТм}$ и $T_m=1810 \text{ К}$, получим оценку: $t_d^x=0.045 t_d^y$. Таким образом, время делокализации при температуре 873К составляет не более 4.5% от времени делокализации при $T=743\text{К}$ и равно (при $t_d^y=1$ мин) примерно 2.7 с. В соответствии с (2.3.22) время диффузионного влияния дислокации t_1 может существенно превышать время делокализации. При типичных значениях параметров эти величины могут отличаться даже на порядок. Однако представляется крайне маловероятным, чтобы в рассматриваемом случае такое отличие составило два порядка ($t_x=5$ мин). Это означает, что за время первого отжига ($t_x=5$ мин) ядра попавших в границу дислокаций успели полностью «размазаться» в границе и их влияние на диффузионные свойства границы стало исчезающе малым.

Отдавая должное корректности формулировок Лойковского, следует отметить, что сделав свои выводы об отсутствии влияния дислокаций на диффузионные свойства границ, он делает оговорку: «...если измерения, проведенные после процесса делокализации, достаточно репрезентативны (is completed)». Полученные выше

результаты показывают: измерения, проведенные после завершения процесса делокализации, репрезентативны лишь в том случае, если время отжига не превышает времени диффузионного влияния дислокаций.

2.3.4. Модель диффузионных свойств границ зерен, бомбардируемых потоками решеточных дислокаций

Кинетика накопления дефектов на границах зерен

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

$$V^+ = \psi_1 w^\Sigma = \psi_1 (\rho_b (\Delta b_n + \Delta b_t) + w_n + w_t). \quad (2.3.27)$$

Разделив обе части (2.3.27) на ΔV_m и обозначив $w_0 = \Delta V_m / \psi_1$, а также $\Delta b = \Delta b_n + \Delta b_t$, перепишем его в виде соотношения для относительного свободного объема $\alpha^+ = V^+ / \Delta V_m$:

$$\Delta \alpha = w^\Sigma / w_0 = (\rho_b \Delta b + w_n + w_t) / w_0. \quad (2.3.28)$$

Таким образом, задача определения величины избыточного свободного объема α^+ в границе, бомбардируемой решеточными дислокациями, сводится к задаче о кинетике накопления в границе ДОН и продуктов их делокализации.

Кинетика накопления ДОН

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

$$\dot{\rho}_b = \xi \dot{\epsilon}_v / b - \rho_b / t_1. \quad (2.3.29)$$

Здесь t_1 — характерное время «распада» ядра ДОН на нормальные и скользящие делокализованные дислокации. Достаточно очевидно, что величина t_1 в дефектной структуре границы, содержащей систему дислокаций ориентационного несоответствия, представляет собой время диффузионного «размывания» ядра делокализуемой

дислокации на расстояние a , близкое к расстоянию между ДОН: $a \sim \rho_b^{-1}$. Характерное время такого «размывания» определяется выражением:

$$t_1 \cong A_1 a^3 kT / D_b^* \delta G \Omega. \quad (2.3.30)$$

Для оценки величины t_1 в рассматриваемом случае необходимо учесть, что процесс делокализации осуществляется за счет диффузионного массопереноса в границе, содержащей избыточный свободный объем, и поэтому в выражении (2.3.30) величину D_b следует принять равной D_b^* . Подставляя в (2.3.30) равенство $a = \rho_b^{-1}$ и $D_b = D_b^*$, перепишем его в виде

$$t_1 = A_1 kT / \rho_b^3 D_b^* \delta G \Omega. \quad (2.3.31)$$

Величина коэффициента диффузии D_b^* определяется с помощью выражений (2.3.9)–(2.3.10) и (2.3.28). В общем случае D_b^* зависит от плотности ДОН ρ_b и от плотности вектора Бюргерса делокализованных дислокаций w_n и w_t . Анализ этого общего случая дает весьма громоздкие выражения, и мы ограничимся здесь рассмотрением некоторых простых приближений.

Рассмотрим сначала случай, при котором плотность вектора Бюргерса делокализованных дислокаций мала в сравнении с плотностью вектора Бюргерса ДОН: $\rho_b \Delta b \gg w_n + w_t$. Тогда, в соответствии с (2.3.28), выражение для $\Delta \alpha$ примет вид:

$$\Delta \alpha = \rho_b \Delta b / w_0. \quad (2.3.32)$$

Подставляя (2.3.32) в (2.3.9) и (2.3.10), представим выражение для коэффициента диффузии D_b^* в виде:

$$D_b^* = D_L, \quad \rho_b \Delta b > \alpha_A w_0; \quad (2.3.33)$$

$$D_b^* = D_b \exp(\rho_b \Delta b / \alpha_B w_0), \quad \rho_b \Delta b < \alpha_A w_0. \quad (2.3.34)$$

Решая систему уравнений (2.3.29)–(2.3.34), нетрудно определить параметры процесса накопления ДОН в границе и, в частности, стационарные значения плотности ДОН ρ_b^S и характерные времена «выхода» плотности ДОН на стационарные значения.

Для удобства дальнейшего изложения назовем «L-режимом» такой режим, при котором избыточный свободный объем границы превышает критическую величину α_A , а коэффициент диффузии в границе соответствует коэффициенту диффузии L-фазы и определяется выражением (2.3.33), и «S-режимом» – режим, при котором коэффициент диффузии определяется выражением (2.3.34).

В случае, когда реализуется L-режим, подставив (2.3.33) в (2.3.31) и далее в (2.3.29), получим выражение для стационарной плотности ДОН ρ_b^S :

$$(\rho_b^S \Delta b)_L = (\xi \dot{\epsilon}_v kT / D_L \delta G)^{1/4}. \quad (2.3.35)$$

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

$$\dot{\epsilon}_{vA} = (D_L \delta G / kT \xi A_1) (\alpha_A w_0)^4. \quad (2.3.36)$$

Характерное время t_{rA} , в течение которого плотность ДОН достигает стационарного значения $\rho_b^S \Delta b$, определяется из (2.3.30) подстановкой $a = (\rho_b^S)^{-1}$ и $D_b = D_L$:

$$t_{rA} = \frac{1}{(\xi \dot{\epsilon}_v)^{3/4}} \left(\frac{A_1 kT}{D_L \delta G} \right)^{1/4}. \quad (2.3.37)$$

При указанных в табл. 2.2.1 значениях параметров величина $\dot{\epsilon}_{vA}$ составляет $3 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$. Стационарная плотность ДОН при $\dot{\epsilon}_v = 6 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1} > \dot{\epsilon}_{vA}$ равна $\rho_b^S \Delta b \cong 1.2 \cdot 10^{-2}$, а величина t_{rA} составляет $\sim 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$.

В S-режиме, когда $\rho_b \Delta b < \alpha_A$ и величина коэффициента зернограницной диффузии D_b^+ определяется выражением (2.3.29), стационарная плотность ДОН ($\rho_b^S \Delta b$), получаемая из (2.3.29) и (2.3.31), может быть вычислена по формуле:

$$4 \ln(\rho_b^S \Delta b) + (\rho_b^S \Delta b) / w_0 \alpha_B = \ln(\xi \dot{\epsilon}_v kT A_1 / D_b \delta G); \quad \rho_b^S \Delta b < \alpha_A w_0. \quad (2.3.38)$$

Приравнявая, как и выше, $\rho_b^S \Delta b$ к величине α_A , найдем скорость внутризеренной деформации $\dot{\epsilon}_{vB}$, ограничивающую «сверху» интервал скоростей, где «работает» соотношение (2.3.38):

$$\dot{\epsilon}_{vB} = (D_b \delta G / kT \xi A_1) (\alpha_A w_0)^4 \exp(\alpha_A / \alpha_B). \quad (2.3.39)$$

Характерное время t_{rB} , за которое плотность ДОН выходит на стационарное значение, с учетом (2.3.31), (2.3.35) и (2.3.38), составляет

$$t_{rB} \cong \rho_b^S \Delta b / \xi \dot{\epsilon}_v. \quad (2.3.40)$$

При указанных в табл. 2.2.1 значениях параметров величина $\dot{\epsilon}_{vB}$ примерно равна $4.4 \cdot 10 \text{ с}^{-1}$. При $\dot{\epsilon}_v \cong 10 \text{ с}^{-1} < \dot{\epsilon}_{vB}$ значение $\rho_b^S \Delta b$ составляет $6.1 \cdot 10^{-3}$, а величина t_{rB} равна $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$; при $\dot{\epsilon}_v = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ величина $\rho_b^S \Delta b = 1.85 \cdot 10^{-3}$, а $t_{rB} = 3,7 \text{ с}$.

Заметим, что скорость деформации $\dot{\epsilon}_{VB}$ (2.3.34), ограничивающая «сверху» интервал скоростей, соответствующих S-режиму, не совпадает со скоростью $\dot{\epsilon}_{VA}$ (2.3.36), ограничивающей «снизу» интервал скоростей, соответствующих L-режиму. Это связано с тем, что выражение (2.3.34), используемое для расчета коэффициента диффузии в области $\alpha < \alpha^*$, работает лишь при $\rho_b \Delta b \ll \alpha_A w_0$. Для оценки плотности дефектов в границах и расчета коэффициента диффузии в промежуточном интервале скоростей деформации $\dot{\epsilon}_{VB} < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{VA}$ необходимо строгое решение указанной системы уравнений (2.3.28)–(2.3.31). Ясно, однако, что величина коэффициента деформационно-стимулированной диффузии D_b^* в этом интервале скоростей ограничена сверху значением D_L (при $\dot{\epsilon} \cong \dot{\epsilon}_{VA}$), а снизу – величиной D_b^* , вычисляемой по формуле (2.3.34) при $\dot{\epsilon} \cong \dot{\epsilon}_{VB}$.

Кинетика накопления в границе продуктов делокализации ДОН

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

$$V_n^+ = \psi_1 w_n \cong 0. \quad (2.3.41)$$

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

$$\dot{w}_t = \xi \dot{\epsilon}_v - w_t / t_2. \quad (2.3.42)$$

Величина t_2 представляет собой характерное время «ухода» скользящих компонент делокализованных дислокаций с границ зерен. Можно указать несколько процессов, лимитирующих скорость такого «ухода». Прежде всего, это процесс зернограницного проскальзывания (ЗГП). Скользящие компоненты w_t могут взаимодействовать с зернограницным сдвигом и уходить со скоростью, пропорциональной скорости

зернограницной деформации $\dot{\epsilon}_b$. В этом случае $t_{2A}=1/\dot{\epsilon}_b$. Выражение для скорости зернограницной деформации $\dot{\epsilon}_b$ имеет вид:

$$\dot{\epsilon}_b = 10^2 (\sigma/G)^2 (G\Omega/kT) D_b^* \delta / d^2 b. \quad (2.3.43)$$

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

$$t_{2B}^{-1} = C_1 (G\Omega/kT) w_t \delta D_b^* / \Delta b_t d^2, \quad (2.3.44)$$

где $C \cong 50$ – численный коэффициент.

Поскольку указанные процессы протекают в общем случае параллельно, для оценки характерного времени t_{tt} следует использовать выражение

$$t_2 = t_{2A} t_{2B} / (t_{2A} + t_{2B}). \quad (2.3.45)$$

Значения t_{2A} и t_{2B} равны при $w_t = w_t^* = 10^2 (\sigma/G)^2 / C_1$. При характерных значениях параметров $C_1 = 50$, $(\sigma/G) = 10^{-4} \div 10^{-3}$ величина w_t^* лежит в интервале $2 \cdot (10^{-6} \div 10^{-8})$. Эта величина столь незначительна, что практически всегда $w_t \gg w_t^*$ и, следовательно, $t_{2A} \gg t_{2B}$. Это означает, что $t_2 \cong t_{2B}$ и для приближенных оценок t_2 можно использовать выражение (2.3.44).

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

Рассмотрим, как и выше, два режима диффузии: L-режим и S-режим. В рассматриваемом случае переход в L-режим осуществляется при плотности дефектов в границе, отвечающей условию $w_t > \alpha_A w_0$. Подставляя $D_b^* = D_L$ в выражение (2.3.44), из (2.3.42) и (2.3.45) нетрудно определить стационарное значение плотности скользящих компонент делокализованных дислокаций:

$$w_t^S = (\xi \dot{\epsilon}_v kT / C_1 D_L \delta G)^{1/2} (\Delta b_t / b)(d / b), \quad \begin{matrix} w_t^S > \alpha_A w_0, \\ w_t^S > \rho_b \Delta b. \end{matrix} \quad (2.3.46)$$

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

$$\dot{\epsilon}_{VC} = (C_1 D_L \delta G / kT \xi)(b / \Delta b)^2 (b / d)^2 (\alpha_A w_0)^2. \quad (2.3.47)$$

Характерное время t_{rC} , в течение которого плотность скользящих компонент делокализованных дислокаций выходит на стационарное значение w_t^S , определяется из (2.3.44) при $w_t = w_t^S$ и $D_b^* = D_L$:

$$t_{rC}^{-1} = (\xi \dot{\epsilon}_v kT / G D_L \delta)^{1/2} (b / d). \quad (2.3.48)$$

При указанных в табл. 2.2.1 значениях параметров величина $\dot{\epsilon}_{VC}$ составляет примерно $6 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, величина w_t^S при $\dot{\epsilon} \cong 6 \cdot 10^2 > \dot{\epsilon}_{VC}$ приблизительно равна $3.2 \cdot 10^{-2}$ и $t_2 \cong 7 \cdot 10^{-5} \text{ с}$.

В S-режиме, который реализуется при условии $w_t \ll \alpha_A w_0$, выражение для коэффициента зернограницной диффузии имеет вид (2.3.9). Подставляя его в формулу (2.3.44), из (2.3.42) и (2.3.45) получим выражение для величины стационарной плотности вектора Бюргерса в границе:

$$2 \ln(w_t^S / w_0 \alpha_B) + (w_t^S / w_0 \alpha_B) = \ln \left(\frac{\xi \dot{\epsilon}_v (\Delta b_t / b)^2 (d / b)^2 kT}{C_1 D_b \delta G} \right). \quad (2.3.49)$$

Из условия $w_t^S = \alpha_A w_0$ нетрудно определить максимальную скорость деформации $\dot{\epsilon}_{VD}$, при которой "работает" соотношение (2.3.49):

$$\dot{\epsilon}_{VD} = \frac{C_1 D_b \delta G}{\xi (\Delta b_t / b)^2 (d / b)^2} (\alpha_A w_0)^2 \exp(\alpha_A / \alpha_B). \quad (2.3.50)$$

Характерное время t_{rD} , в течение которого величина w_t достигает своего стационарного значения w_t^S , определяется из (2.3.44) по формуле:

$$t_{rD} = w_t^S / \xi \dot{\epsilon}_v (\Delta b_t / b). \quad (2.3.51)$$

При указанных в табл. 2.2.1 значениях параметров $\dot{\epsilon}_{VD} \cong 10 \text{ с}^{-1}$. При $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$ величина $w_t^S = 7 \cdot 10^{-3}$ и $t_{rD} \cong 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. При $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, величина $w_t^S = 10^{-3}$ и $t_{rD} \cong 4 \text{ с}$.

Диффузионные параметры границ зерен, бомбардируемых потоками решеточных дислокаций

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

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

$$D_b^* = D_L \quad \text{при } \dot{\epsilon}_v > \min\{\dot{\epsilon}_{VA}, \dot{\epsilon}_{VC}\}. \quad (2.3.52)$$

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

$$D_b^* = D_b \exp(w^\Sigma / w_0 \alpha_B) \quad \text{при } \dot{\epsilon}_v < \min\{\dot{\epsilon}_{VB}, \dot{\epsilon}_{VD}\}. \quad (2.3.53)$$

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

$$d_1 = \frac{b}{\Delta b_t} \frac{1}{\rho_b \Delta b} (C_1 A_1)^{1/2}. \quad (2.3.54)$$

При характерных значениях параметров, указанных в табл. 2.2.1, и $\rho_b \Delta b \cong 4.5 \cdot 10^{-3}$ величина d_1 приблизительно равна $10^4 b \cong 2.5$ мкм.

Таким образом, в материалах с размером зерна $d > d_1$, где $w^\Sigma \cong w_t^S$, выражение (2.3.53) для D_b^* принимает вид:

$$D_b^* = D_b \exp(w_t^S / w_0 \alpha_B), \quad \dot{\epsilon}_v < \dot{\epsilon}_{VD}. \quad (2.3.55)$$

С учетом (2.3.44) это выражение можно представить также в форме

$$D_b^* = \frac{\xi}{C_1} \left(\frac{\Delta b_t}{b} \right)^2 \left(\frac{d}{b} \right) \left(\frac{kT}{\delta G} \right) \frac{\dot{\epsilon}_v}{w_t^S}; \quad \dot{\epsilon}_v < \dot{\epsilon}_{VD}. \quad (2.3.56)$$

В материалах с мелким зерном ($d < d_1$), где $w^\Sigma \cong \rho_b \Delta b$, коэффициент деформационно-стимулированной диффузии (2.3.53) может быть приближенно вычислен по формуле:

$$D_b^* = D_b \exp(\rho_b^S \Delta b / \alpha_B w_0); \quad \dot{\epsilon}_v < \dot{\epsilon}_{VB}. \quad (2.3.57)$$

Используя (2.3.38), это выражение можно переписать в виде

$$D_b^* = \frac{\xi \dot{\epsilon}_v k T A_1}{G \delta (\rho_b^s \Delta b)^4}; \quad \dot{\epsilon}_v < \dot{\epsilon}_{VB}. \quad (2.3.58)$$

Подробный анализ зависимости D_b^* от скорости деформации будет проведен ниже.

2.3.5. Сопоставление с экспериментом. Влияние потоков решеточных дислокаций на диффузионные свойства границ зерен

Сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными по деформационно-стимулированной диффузии при сверхпластичности будет проведено ниже. Здесь мы ограничимся кратким рассмотрением одного из важнейших вопросов теории деформационно-стимулированной зернограницной диффузии, решение которого имеет принципиальное значение для понимания процессов, протекающих в границах при высокотемпературной деформации и отжиге. Этот вопрос был сформулирован еще в классической работе Памфри и Гляйтера и до настоящего времени не нашел однозначного решения. Суть дела состоит в том, что при повышенных температурах $T \geq 0.5T_m$, характерных для условий высокотемпературной деформации и рекристаллизации, процесс делокализации ядер решеточных дислокаций в границах должен осуществляться чрезвычайно быстро, за времена t_d , существенно меньшие, чем характерные времена процессов деформации $t_\epsilon \sim \dot{\epsilon}^{-1}$ и процессов миграции $t_m = \Delta d / V_m$. (Для нержавеющей стали при $T = 1050^\circ\text{C}$ величина t_d составляет 10^{-4} c^{-1}). В связи с этим возникает очевидный вопрос: каким образом столь быстро протекающий процесс делокализации может оказывать влияние на (гораздо более медленные) процессы зернограницного проскальзывания и миграции границ зерен?

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

Принципиально иная ситуация имеет место, когда границу зерна непрерывно бомбардирует поток решеточных дислокаций I_v . (При деформации этот поток пропорционален скорости $\dot{\epsilon}_v$ внутризеренной деформации: $I_v \sim \dot{\epsilon}_v / b$, а при рекристаллизации поток пропорционален скорости миграции V_m и плотности ρ_v распределенных в объеме дислокаций: $I_v = V_m \rho_v$). В результате делокализации этих

дислокаций в границе накапливаются продукты делокализации ДОН и, главное, в границе накапливается (связанный с этими дефектами) дополнительный свободный объем ΔV . Величина дополнительного свободного объема ΔV через время t_r^*) достигает некоторого стационарного значения ΔV^+ . Это приводит к (стационарному) изменению структуры границы и к существенному изменению ее диффузионных свойств.

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

2.4. Подход к решению задач, связанных с поведением неравновесных границ зерен

2.4.1. Описание подхода

В рамках теории неравновесных границ зерен причиной изменения диффузионных свойств границ зерен и связанных с этим особенностей протекания диффузионно контролируемых процессов эволюции микроструктуры является изменение свободного объема границ α , вследствие попадания в границы различных дефектов (вакансий, атомов примеси, дислокаций), «приносящих» дополнительный свободный объем $\Delta\alpha$

$$D_b^* = D_b^* (\Delta\alpha + \alpha). \quad (2.4.1)$$

При таком подходе для решения конкретных задач можно пользоваться следующим алгоритмом.

Блок 1. Явление – процесс

Рассмотрев феноменологию явления, выделить процесс (процессы), контролируемый зернограничной диффузией.

Блок 2. Процесс – модель

Построить описание (модель) процесса, контролируемого зернограничной диффузией, включающее «конструирование» уравнения, содержащего зависимость основных параметров рассматриваемого процесса от величины коэффициента зернограничной диффузии:

$$F = f_1(D_b) \quad (2.4.2)$$

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

Блок 3. Модель неравновесности

Построить модель, описывающую причины возникновения и кинетику накопления избыточного свободного объема на границах зерен. Модель должна описывать зависимость избыточного свободного объема границ зерен от факторов, приводящих к его изменению:

$$\Delta\alpha = f_2(\dot{\epsilon}, \epsilon, T, t) \quad (2.4.3)$$

Блок 4. Решение системы уравнений

Подставить в (2.4.2) вместо D_b величину $D_b^*(\Delta\alpha)$ и решить систему уравнений (2.4.1)–(2.4.3) относительно D_b^* и $F=f_1(D_b^*)$.

Блок 5. Анализ результатов

Проанализировать полученную зависимость $F = f_1(\dot{\epsilon}, \epsilon, t, T)$.

Описанный алгоритм дает самый общий «рецепт» решения задач, возникающих при описании процессов деформации и эволюции микроструктуры металлов в условиях, когда эти процессы контролируются диффузией в неравновесных границах зерен.

Ниже мы будем рассматривать, в основном, процессы, связанные с изменением свободного объема границ, обусловленного попаданием в них решеточных дислокаций. В связи с этим проиллюстрируем «работу» описанного алгоритма в этом конкретном случае и выпишем основные уравнения, позволяющие рассчитывать параметры диффузии в неравновесных границах зерен и параметры диффузионно контролируемых процессов в случае попадания в границы зерен решеточных дислокаций.

2.4.2. Система основных уравнений теории неравновесных границ зерен^{*)}

1. Температурная зависимость коэффициента зернограницной диффузии в неравновесных границах зерен.

$$D_b^* = D_{b0}^* \exp(-Q_b^* / kT). \quad (2.4.4)$$

2. Выражение для расчета энергии активации диффузии в неравновесных границах зерен

$$Q_b^+ = W_1(\alpha^* / (\alpha + \Delta\alpha) - 1) + W_2([\alpha^* / (\alpha + \Delta\alpha)]^{1/2} - 1) + Q_L. \quad (2.4.5)$$

3. Выражение для расчета предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии в неравновесных границах зерен

$$D_{b0}^* = \phi D_{L0} \exp \left(Z'_1 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha} - 1 \right) + Z'_2 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha} - 1 \right)^{1/2} \right). \quad (2.4.6)$$

^{*)} Расшифровка обозначений, входящих в уравнения констант и параметров, а также их характерные численные значения даны в соответствующих таблицах.

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

$$\Delta\alpha = (\rho_b \Delta b + w_t) / w_0. \quad (2.4.7)$$

5. Уравнение, описывающее кинетику накопления дислокаций ориентационного несоответствия в границах зерен, при наличии потока решеточных дислокаций I

$$\dot{\rho}_b = I - \rho_b / t_1. \quad (2.4.8)$$

6. Уравнение, описывающее кинетику накопления скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций

$$\dot{w}_t = \rho_b / t_1 - w_t / t_2. \quad (2.4.9)$$

7. Уравнение, описывающее кинетику накопления нормальных компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций (кинетику накопления мощности стыковых дисклинаций):

$$\dot{w}_n = -w_n / t_3. \quad (2.4.10)$$

8. Выражение, описывающее время «диффузионного ухода» из границы дислокаций ориентационного несоответствия

$$t_1 = \frac{A_1 kT}{\rho_b^3 D_b \delta G \Omega}. \quad (2.4.11)$$

9. Выражение, описывающее время «диффузионного ухода» из границы скользящих компонент делокализованных дислокаций

$$t_2 = \frac{(d/b)^2 kT}{C_1 w_t D_b \delta G \Omega}. \quad (2.4.12)$$

10. Выражение, описывающее время «диффузионного ухода» из границы нормальных компонент делокализованных дислокаций

$$t_3^{-1} = (\delta D_b^* / A_0 d_*^3) (G \Omega / kT). \quad (2.4.13)$$

Для расчетов изменений диффузионных свойств границ зерен необходимо конкретизировать величину I , описывающую интенсивность потока попадающих в границу решеточных дислокаций. Эта величина зависит от внешних условий.

В случае, когда рассматриваются процессы возврата, т.е. в условиях, когда внутризеренная деформация и миграция границ зерен отсутствуют, величина I равна нулю.

$$I = 0. \quad (2.4.14)$$

В случае, когда рассматриваются процессы рекристаллизации (миграции границ) при отсутствии деформации, величина I пропорциональна скорости миграции V_m и плотности ρ_v застреваемых движущейся границей решеточных дислокаций:

$$I = \xi \cdot V_m \cdot \rho_v. \quad (2.4.15)$$

В случае, когда поток падающих на границу дислокаций обусловлен внутризеренной деформацией $\dot{\epsilon}_v$, величина потока равна:

$$I = \xi \cdot \dot{\epsilon}_v / b. \quad (2.4.16)$$

Для расчета параметров, характеризующих протекание процессов, контролируемых зернограницной диффузией, систему уравнений (2.4.4)–(2.4.13) необходимо дополнить уравнениями, в которых в явном виде будут содержаться зависимости основных параметров (F) рассматриваемого процесса от величины коэффициента зернограницной диффузии.

$$F = f_1(D_b^*). \quad (2.4.17)$$

В некоторых случаях описываемый диффузионно контролируемый процесс, в свою очередь, влияет на кинетику накопления дефектов на границах. В частности, поток дефектов на границу I может зависеть от F

$$I = f_2(F). \quad (2.4.18)$$

Такая зависимость является очевидной, например, в рассмотренном выше случае (2.6.15), когда поток пропорционален скорости миграции границ ($F \sim V_m$).

Примеры использования полученной системы уравнений для решения разнообразных задач теории деформации и эволюции структуры металлов даны в следующих главах.

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

3.1. Введение

Пластическая деформация широко используется для формирования структуры металлических материалов. Однако, традиционные процессы деформирования, такие, как прокатка, волочение, ковка и др., во многих случаях не обеспечивают эффективного решения задач структурообразования. Прежде всего, это связано с существенной неоднородностью напряженного и деформированного состояния материала, возникающего при реализации этих процессов. Неоднородное состояние приводит к быстрому исчерпанию ресурса пластичности материала и существенно ограничивает возможности управления структурой, а также не позволяет достичь предельного уровня деформационного диспергирования. Недостатки традиционных процессов обработки стимулируют поиск и разработку новых схем пластического деформирования, позволяющих полнее реализовать возможности пластической деформации в управлении структурой металлов и сплавов. Одна из таких схем основана на использовании деформации простого сдвига.

Важная особенность простого сдвига – неизменность в процессе деформирования сечения, перпендикулярного плоскости течения. Это обеспечивает возможность многократного деформирования образца и позволяет достигать весьма высоких значений интенсивности накопленных деформаций. Механика процесса деформирования, основанного на схеме простого сдвига, идеально соответствует основным требованиям деформационного структурообразования, и в этом отношении простой сдвиг 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, заключался в следующем. В исходном состоянии кристалл жестко закреплялся в захватах, чтобы выбранная плоскость скольжения была параллельна торцевым поверхностям захватов. Деформирование осуществлялось путем перемещения захватов друг относительно друга параллельно их торцевым поверхностям в направлении скольжения.

Существенным недостатком такого способа деформирования является наличие жестких областей кристалла, вызывающих неоднородность напряженно-деформированного состояния образца. При увеличении деформируемого объема до размеров, позволяющих

пренебречь влиянием жестких областей, происходит изгиб кристалла и деформированное состояние от схемы сдвига приближается к схеме растяжения.

Оригинальный способ деформирования кристаллов простым сдвигом предложил Б.И. Смирнов. Плоскость и направление скольжения в деформируемом образце были ориентированы под углом 45° к его оси. Затем жесткие области кристалла, ограничивающие деформируемый объем, были подвергнуты упрочнению (кристаллы LiF были упрочнены рентгеновским облучением). Подготовленный образец подвергается сжатию между подвижными опорами. При этом объем, заключенный между жесткими областями, деформировался 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, осадка со сдвигом, осадка с кручением.

Техническая реализация схемы 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, пересекающихся друг с другом под заданным углом. Обычно этот угол составляет 90° (рис. 3.1.1). 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° («маршрут В»), после каждого прохода заготовка может быть повернута вокруг своей продольной оси на угол 180° («маршрут С»).



Рис. 3.1.1. Схема формирования нано- и микрокристаллической структуры методом равноканального углового прессования

3.2. Структура материалов, полученных методом равноканального углового прессования (РКУП)

Типичная структура различных материалов после равноканального углового прессования показана на рис. 3.2.1. Как видно из рис. 3.2.1, характерный размер зерна, формирующийся после многоциклового равноканального углового 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 спектре разориентировок границ, формирующихся при деформации.

Обычно предполагается, что для границ зерен в материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, характерна большеугловая разориентировка. Это утверждение основывается 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 был использован специальный метод прямого определения ориентировок кристаллических фрагментов – метод одиночных рефлексов.

Этот метод обеспечивает необходимую для исследований НМК металлов локальность определения ориентировки зерен (0.1×0.1 мкм), и допускает удобное математическое

представление результатов в виде ориентационных матриц, которые вычисляются по экспериментальным данным. Затем по ориентационным матрицам определяются разориентировки на границах соседних фрагментов.

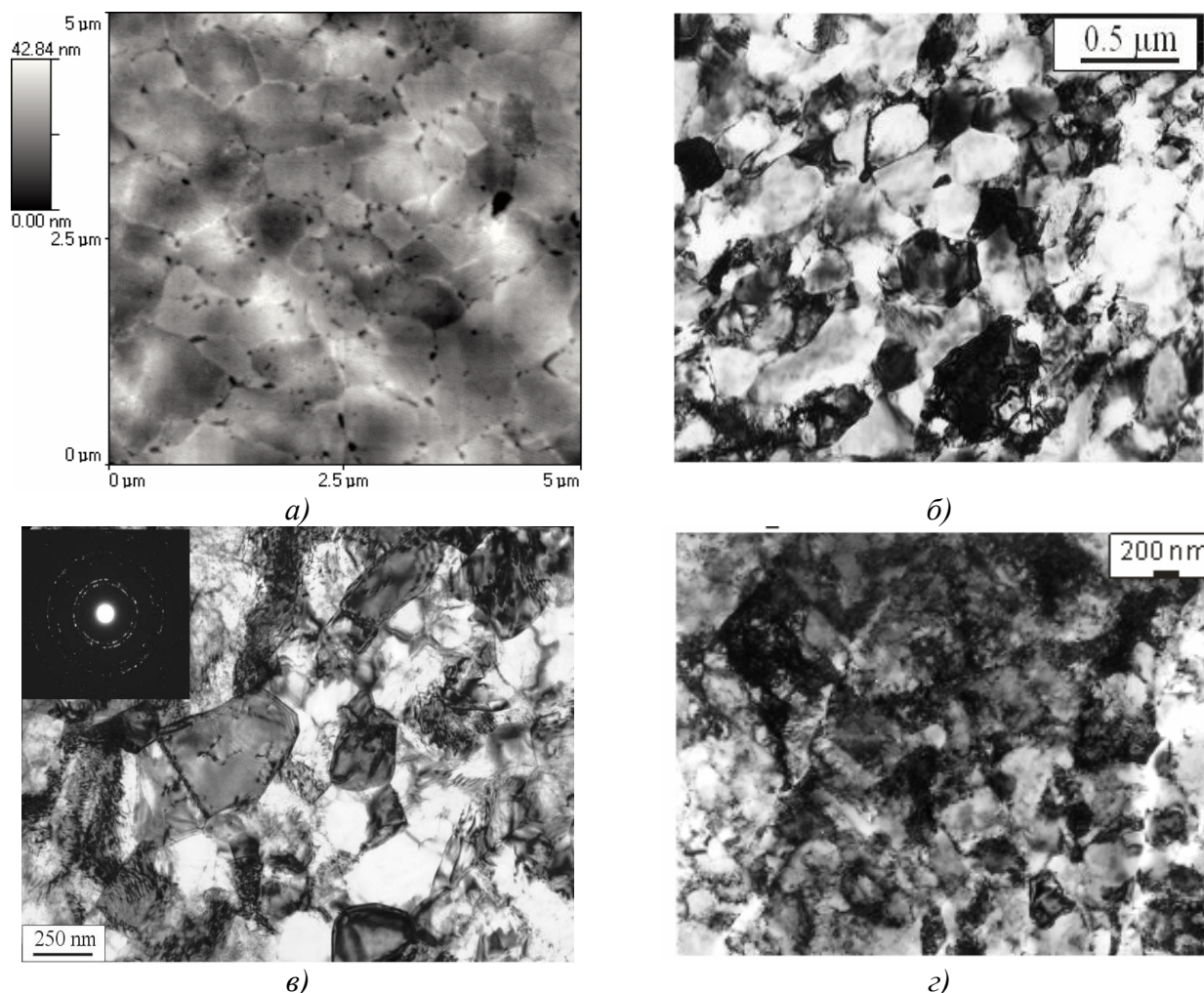


Рис. 3.2.1. Микроструктура материала после РКУП: а) Al-4.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr, 6 циклов, 200°C (атомно-силовая микроскопия); б) никель, 8 циклов, 20°C (ПЭМ); в) титан, 8 циклов, 400°C (ПЭМ); г) медь, 12 циклов, 20° (ПЭМ)

Этот метод был использован для определения спектра разориентировок в высокочистой бескислородной меди М0б, подвергнутой РКУП с числом циклов $N=12$ по режиму, при котором заготовка на каждом цикле поворачивалась на угол 90° вокруг своей продольной оси. Скорость проталкивания заготовки при РКУП составляла 0.4 мм/с. При этом скорость деформации не превышала 1 с^{-1} . Для изучения структуры использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-200CX с ускоряющим напряжением 120 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовились стандартным методом в электролите $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Как видно из рис.3.2.2, структура меди после РКУП состояла в основном из фрагментов со средним размером 0.2 мкм. На фоне НМК структуры было обнаружено небольшое количество (около 10%) рекристаллизованных зерен размером 3-5 мкм. Температура рекристаллизации меди М0б составляет 120 °С, и появление таких зерен может быть объяснено нагревом металла в процессе деформации.

Методом одиночных рефлексов были определены ориентационные матрицы 42 фрагментов НМК структуры и векторы разориентировок 83 границ. Изученные участки структуры и их схемы показаны на рис. 3.2.2. Для пронумерованных фрагментов были определены кристаллографические ориентировки зерен.

На рис. 3.2.3 приведена гистограмма распределения границ фрагментов по величине угла θ . Из рисунка видно, что разориентировки соседних фрагментов распределены во всем интервале углов от 0 до 62.8°. Большеугловые границы составляют значительную часть спектра – 86 %.

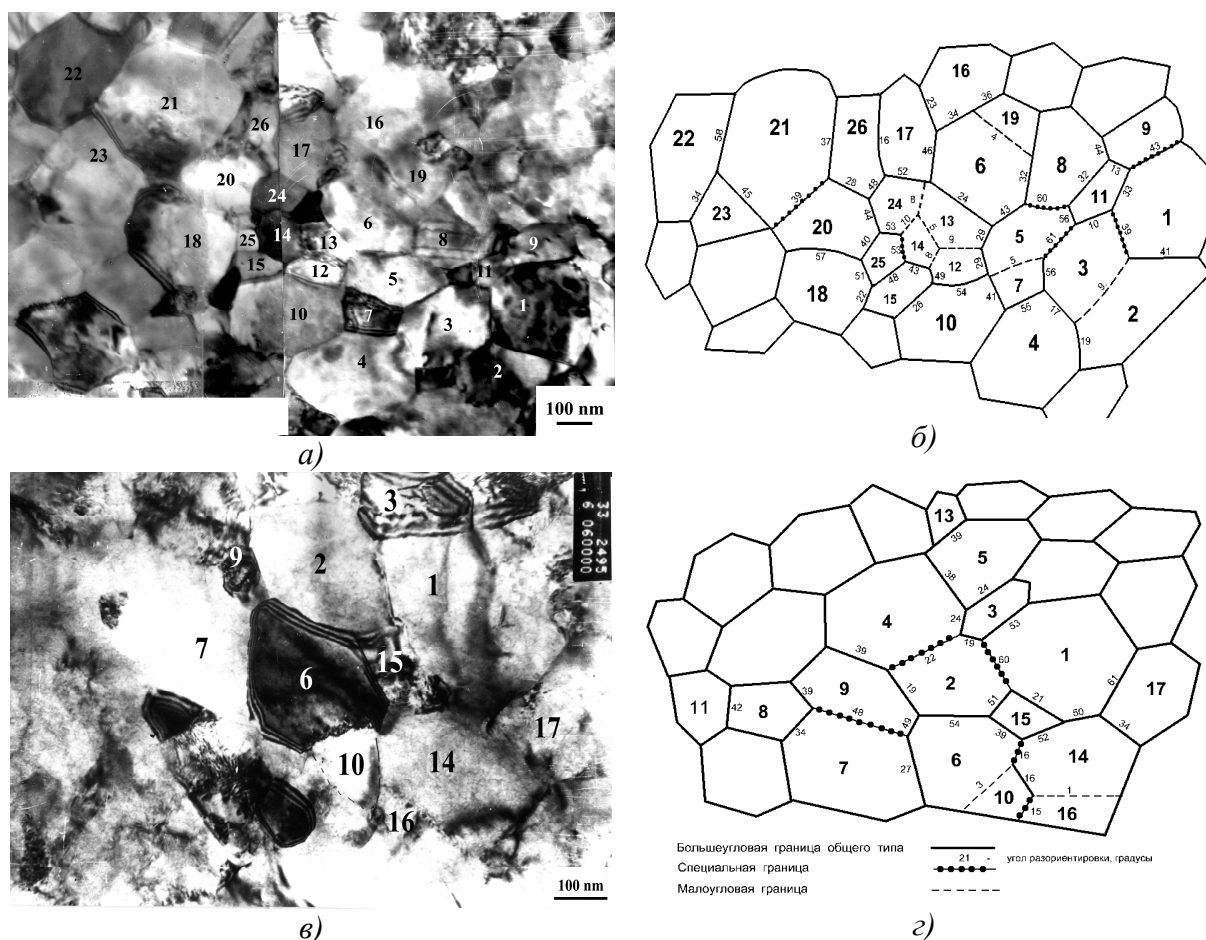


Рис. 3.2.2. Участки микроструктуры высокочистой меди (М0б) после РКУП, на которых определяли ориентировки фрагментов (а, в) и их схемы (б, г)

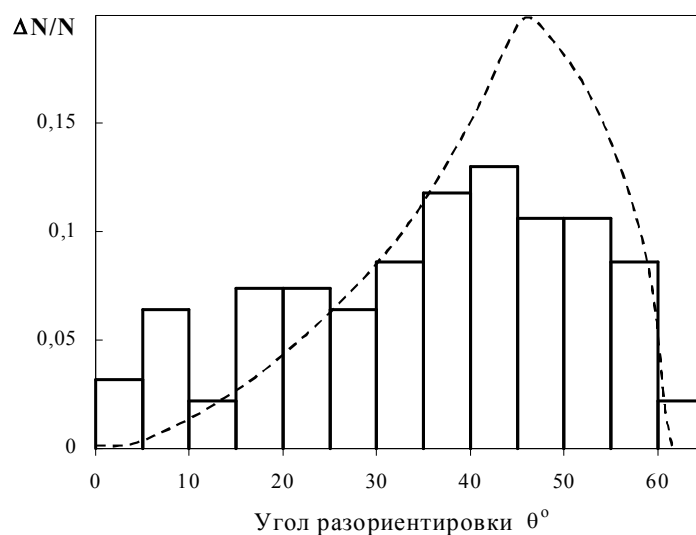


Рис. 3.2.3. Распределение векторов разориентировок на границах зерен НМК структуры по углу разориентировки. (— — - спектр хаотически разориентированного ансамбля зерен)

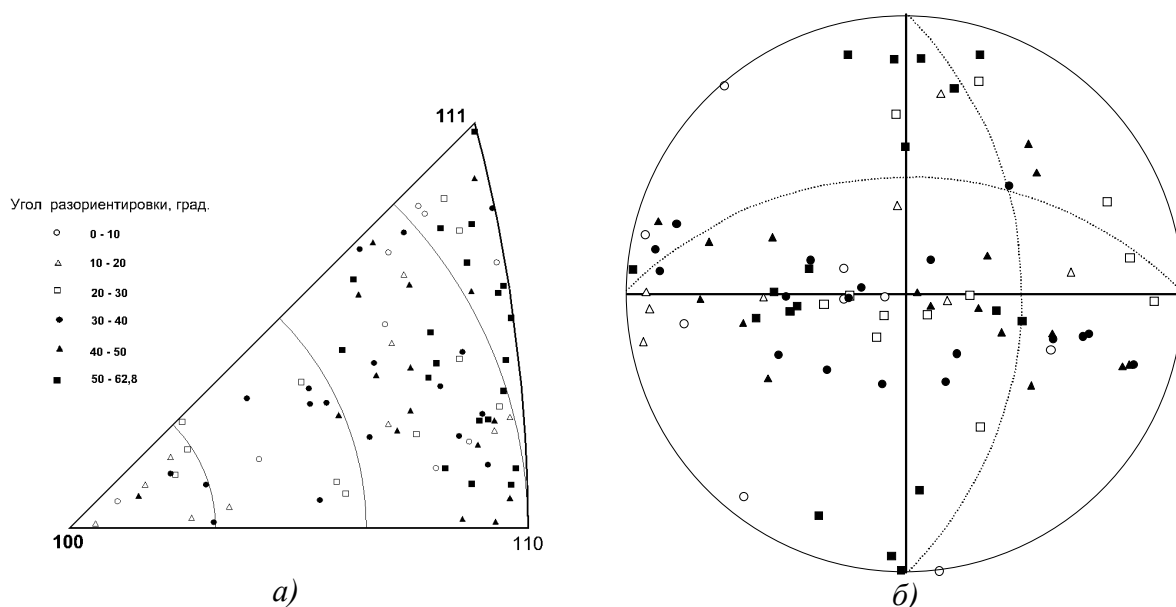


Рис. 3.2.4. Распределение векторов разориентировок на границах зерен НМК структуры по направлению в стандартном стереографическом треугольнике (а) и в лабораторной системе координат (б). (В лабораторной системе координат пунктиром показаны плоскости сдвига при РКУП)

Каждая разориентировка была проверена на близость к специальной разориентировке. Оказалось, что относительная доля специальных границ после РКУП составляет 13%. Это несколько превышает долю границ, близких к специальным, в ансамбле хаотически разориентированных зерен (8.61%). На рис. 3.2.4а представлено распределение осей разориентировок в стандартном стереографическом треугольнике (CCT). Треугольник разбит на 4 зоны. Оси разориентировок с углами менее 45° заполняют все четыре зоны в

стандартном стереографическом треугольнике, а оси с углами более 45° сосредоточены в третьей и четвертой зонах.

Для выяснения вопроса, является ли такое распределение особенностью НМК структуры или имеет универсальный характер, был проведен расчет распределения векторов разориентировок по углу и по зонам стандартного стереографического треугольника для хаотически разориентированного ансамбля. Было показано, что неравномерность распределения не связана с особенностями структуры НМК металлов, а является следствием описания разориентировок вектором с минимальным углом θ .

Распределение направлений векторов разориентировок в лабораторной системе координат приведено на рис. 3.2.4б. Видно, что оно существенно отличается от хаотического. Оси группируются вблизи плоскости, перпендикулярной плоскости течения. По-видимому, это отражает особенности пластических ротаций в ходе деформации при РКУП.

Обобщая полученные результаты, можно отметить, что прямые электронно-микроскопические исследования структуры меди, подвергнутой 12 циклам РКУП, свидетельствуют о формировании в материале системы большеугловых границ зерен, спектр разориентировок которой практически не отличается от спектра разориентировок хаотически разориентированного ансамбля.

3.3. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру металлов и сплавов

3.3.1. Модель предела диспергирования

Как известно, развитая пластическая деформация сопровождается интенсивной фрагментацией – образованием в материале разориентированных микрообластей – фрагментов. По мере деформации разориентировки фрагментов увеличиваются, а их размеры постепенно уменьшаются, достигая некоторого предельного минимального значения d^* . Величину d^* обычно называют пределом деформационного измельчения или пределом диспергирования. Значения d^* зависят от природы материала, температуры деформации, а также от вида и способа деформации. Несмотря на большое число экспериментальных работ, посвященных изучению процесса формирования НМК структур методами интенсивной пластической деформации, вопрос о причинах существования предела измельчения и о теоретическом расчете величины d^* до настоящего времени еще не решен. Ниже описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований

зависимости d^* от температуры деформации, и построена модель, позволяющая рассчитывать величину предела диспергирования.

В основе модели лежат результаты экспериментальных исследований структуры и свойств широкого круга металлов и сплавов, подвергнутых РКУП, представления теории больших пластических деформаций и теории неравновесных границ зерен (ГЗ).

В процессе внутризеренной пластической деформации, осуществляющейся под действием внешних напряжений, на внутренних границах раздела поликристалла накапливаются дефекты. В общем случае возникающий на границах дефектный слой представляет собой сложную систему дефектов дислокационного и дисклинационного типа. В первом приближении этот дефектный слой может быть описан в виде системы несамосогласованных плоских распределений дислокаций и системы стыковых дисклинаций.

Формирующиеся на границах дефекты и, в первую очередь стыковые дисклинации, создают в зернах мощные поля внутренних напряжений σ_i , вызывающие аккомодационное внутризеренное скольжение. Важно подчеркнуть, что поля, создаваемые стыковыми дисклинациями при больших пластических деформациях, столь велики, что аккомодационное движение дислокаций в зернах приобретает коллективный характер. Для описания этих коллективных движений используются представления о зарождении и движении через кристалл дефектов особого типа – оборванных дислокационных границ. Оборванные дислокационные границы, пересекаясь друг с другом, постепенно фрагментируют кристалл.

В свете изложенных представлений силовое условие фрагментации можно представить в виде условия на интенсивность создаваемых стыковыми дисклинациями полей внутренних напряжений σ_i . Эти напряжения должны быть достаточными, чтобы вызвать пластическую деформацию в зернах σ_1 , т.е. $\sigma_i \geq \sigma_1$.

В грубом приближении напряжение σ_1 можно принять пропорциональным пределу текучести материала ($\sigma_1 \sim \psi \sigma_T$). В этом случае, представив σ_T в обычном виде $\sigma_T = \sigma_0 + K/\sqrt{d}$, (где σ_0 – напряжение, создаваемое препятствиями скольжению дислокаций в решетке, K – коэффициент Холла-Петча, d – размер зерна), запишем выражение для σ_1 в виде $\sigma_1 = \psi(\sigma_0 + K/\sqrt{d})$. Величина σ_i в первом приближении пропорциональна мощности ω стыковых дисклинаций $\sigma_i = \phi G \omega$, где ϕ – геометрический множитель порядка единицы, G –

модуль сдвига. В этом случае, силовое условие фрагментации можно представить в виде $\omega \geq \sigma_1 / \phi G$ или следующим образом:

$$\omega \geq \omega^* = \chi(\sigma_0 / G + K / G\sqrt{d}) \approx 1 / \sqrt{d}, \quad (3.3.1)$$

где $\chi = \psi / \phi$ – геометрический коэффициент, ω^* – критическая мощность стыковых дисклинаций, при достижении которой начинается испускание со стыков оборванных дислокационных стенок (фрагментация).

В НМК материалах слагаемое $K / \sqrt{d}$, как правило, существенно выше σ_0 и условие фрагментации имеет вид: $\omega \geq \omega^* = \chi K / G\sqrt{d} \sim 1 / \sqrt{d}$.

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

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

Возможен и альтернативный (по отношению к фрагментации) механизм аккомодации стыковых дисклинаций – диффузионный массоперенос. При решении задачи о кинетике диффузионного изменения мощности стыковых дисклинаций было показано, что в первом приближении эта кинетика может быть описана уравнением $\dot{\omega} = \xi \dot{\epsilon}_v - \omega / t_r$, где ξ – геометрический множитель, характеризующий степень однородности деформации, $\dot{\epsilon}_v$ – скорость внутризеренной деформации, t_r – характерное время диффузионной аккомодации. В дипольном приближении (при $d = \text{const}$) величина t_r определяется выражением: $t_r = (A_1 d^3 / \delta D_b^*) (kT / G\Omega)$. Обозначения параметров и их значения приведены в табл. 3.3.1.

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

$$\omega(t) = \omega^{st} (1 - \exp(-t / t_r)), \quad \omega^{st} = \xi \dot{\epsilon}_v t_r \approx A_1 (\xi \dot{\epsilon}_v d^3 / \delta D_b^*) (kT / G\Omega). \quad (3.3.2)$$

При малых временах ($t \ll t_r$) мощность дисклинаций линейно нарастает с деформацией

$$\omega(t) \approx \xi \dot{\epsilon}_v t \approx \xi \epsilon_v.$$

Таблица 3.3.1. Значения параметров, используемых при расчетах

Параметр (единицы измерения)	Обозн.	Величина		
		Cu	Mg	Al
Энергия активации самодиффузии в расплаве (kT_m)	Q_L	3.6	-	3.8
Энергия активации самодиффузии в равновесных границах зерен (kT_m)	Q_b	9.2	11.9	10.7
Предэксп. множитель коэффициента зернограницной диффузии ($10^{15} \cdot \text{м}^3/\text{с}$)	δD_{b0}	5.0	$5 \cdot 10^3$	50
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	2.56	3.21	2.86
Ширина границы	δ	$2b$		
Атомный объем ($\text{см}^3 \cdot 10^{23}$)	Ω	1.18	2.33	1.66
Температура плавления (К)	T_m	1356	924	933
Модуль сдвига (ГПа)	G	42	17	25
Относительный свободный объем границы	α	0.35		
Критический свободный объем границы	α^*	0.5		
Избыточный свободный объем границы	$\Delta\alpha$	0.02; 0.1		
Удельная теплота плавления Плотность	λ ρ	$\lambda \rho b^3 = 1.5 kT_m$		
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	γ_0	$\gamma_0 b^2 \sim 1.4 kT_m$		
Коэффициент Холла-Петча ($\text{МПа} \cdot \text{мм}^{1/2}$)	K	1.5	3.0	3.0
Коэффициент однородности пластической деформации	ξ	10^{-4}		
Численный параметр	A_1	10		

При больших временах ($t \geq t_r$) мощность достигает стационарного значения ω^{st} , величина которого зависит от плеча диполя d , т.е. от размера зерна (фрагмента), а также температуры, скорости деформации и значений коэффициента зернограницной диффузии

D_b^* (энергии активации Q_b^* и предэкспоненциального множителя D_{b0}^*). Важно подчеркнуть, что вопрос о величине коэффициента диффузии $D_b^* = D_{b0}^* \exp(-Q_b^*/kT)$ в границах, содержащих высокую плотность внесенных дефектов, оказывается весьма нетривиальным и для его решения необходимо привлечь представления теории неравновесных границ зерен.

Как было показано выше, энергия активации зернограницной диффузии в неравновесных границах зерен существенно зависит от избыточного свободного объема, связанного с внесенными в границу дефектами. При малой плотности внесенных дефектов наблюдаются обычные значения $Q_b \sim 9 kT_m$. При высокой плотности дефектов избыточный свободный объем может стать столь значителен, что энергия активации зернограницной диффузии может стать равной энергии активации диффузии в расплаве $Q_L \sim 3 kT_m$.

Подставляя из (3.3.2) максимальное значение мощности дисклинации $\omega = \omega^{st}$ в (3.3.1), представим условие фрагментации в виде $A_1(d^3 \xi \dot{\epsilon}_v / \delta D_b^*)(kT/G\Omega) \geq \omega^*$. Из полученного условия видно, что фрагментация возможна не при любых значениях параметров d , $\dot{\epsilon}_v$, D_b^* , а только при определенном их сочетании. Перепишем это условие в виде условия на размер фрагмента:

$$(d^*)^{3.5} \geq \chi(K/G)(\delta D_b^*/A_1 \xi \dot{\epsilon}_v)(G\Omega/kT). \quad (3.3.3)$$

Из (3.3.3) следует, что при достижении некоторого размера $d \sim d^*$ дальнейшая фрагментация становится невозможной. Это обусловлено тем, что при малых размерах фрагментов скорость диффузионной аккомодации стыковых дисклинаций становится столь высокой, что мощность стыковых дисклинаций не может достичь критической величины ω^* , необходимой для испускания оборванной дислокационной стенки, т.е. необходимой для фрагментации.

Таким образом, вследствие развития диффузионной аккомодации стыковых дисклинаций появляется предел деформационного измельчения зерен, т.е. минимальный размер зерна, который не может быть уменьшен при заданных условиях ($\dot{\epsilon}$, T) пластического деформирования материала. Величина этого предельного размера зерна задается выражением (3.3.3).

3.3.2. Температурная зависимость предельного размера зерен

Рассмотрим последовательно влияние температуры на каждый из параметров, входящих в уравнение (3.3.3).

а) *Температурная зависимость скорости деформации.* Из описания РКУП очевидно, что в уравнение (3.3.3) входит локальная скорость внутризеренной деформации $\dot{\epsilon}_v$. Величина $\dot{\epsilon}_v$ зависит от уровня локальных внутренних напряжений, возникающих в очаге деформации σ^* и от температуры деформирования. При относительно низких температурах и высоких напряжениях скорость внутризеренной деформации $\dot{\epsilon}_v$ определяется скольжением дислокаций, лимитируемым их взаимодействием с препятствиями:

$$\dot{\epsilon}_v^I = \dot{\epsilon}_0 \exp[-(\Delta F/kT)(1 - \sigma^*/\sigma_0)], \quad (3.3.4)$$

где $\dot{\epsilon}_0 = \rho_v b V_0$, ΔF – свободная энергия, необходимая для «преодоления препятствий»; σ_0 – напряжение, необходимое для преодоления препятствий при нулевой температуре; ρ_v – плотность решеточных дислокаций, b – вектор Бюргерса, V_0 – характерная скорость движения дислокаций. Значения ΔF и σ_0 зависят от «природы препятствий» и в чистых металлах, в первую очередь, определяются характером (типом) межатомной связи. Подчеркнем, что значения ΔF и σ_0 в ГЦК и переходных ОЦК металлах существенно отличаются. (Это отличие является одной из главных причин, по которым ГЦК и ОЦК металлы отнесены к разным изомеханическим группам). В ГЦК металлах: $\Delta F/kT_m < 10^{-5}$, $\sigma_0/G < 10^{-5}$; в переходных ОЦК металлах: $\Delta F/kT_m = 3.2 \pm 0.7$, $\sigma_0/G = (1 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$.

При повышенных температурах скорость внутризеренной деформации $\dot{\epsilon}_v$ контролируется скоростью диффузионной аккомодации. В этом случае выражение для $\dot{\epsilon}_v$ принимает вид:

$$\dot{\epsilon}_v^{II} = A(G\Omega/kT)(\sigma^*/G)^n [(D_{v0}/b^2) \exp(-Q_v/kT) + (\rho_c a^2/b^2) D_{c0} \exp(-Q_c/kT)]. \quad (3.3.5)$$

Здесь D_{v0} и D_{c0} , Q_v и Q_c – предэкспоненциальные множители и энергии активации объемной диффузии и диффузии по ядрам дислокаций, соответственно. Показатель n – коэффициент, характеризующий чувствительность скорости деформации к изменению напряжения σ . Величина n заметно меняется от материала к материалу и обычно лежит в интервале от 3 до 10, A – постоянная Дорна.

Температура, при которой для чистых металлов осуществляется переход от зависимости для $\dot{\epsilon}_v^I$ к зависимости для $\dot{\epsilon}_v^{II}$, вычисляется из равенства $\dot{\epsilon}_v^I = \dot{\epsilon}_v^{II}$. В предположении $a^2 \rho_c D_c \gg D_v$, выражение для переходной температуры можно представить в виде $T_1/T_m = Q_c - \Delta F(1 - \sigma^*/\sigma_0)/\ln(Z)kT_m$, где $Z = A(G\Omega/kT)(\sigma^*/G)^n(D_{c0}/V_0b)$. При обычных значениях параметров $A = 10^6$ (ГЦК) или 10^8 (ОЦК), $G\Omega/kT_m = 50$, $n = 5$, $D_{c0} = 10^{-2}$ см²/с, $V_0 = 10^{-2}$ см/с, $Q_c = 10$ kT_m и характерных для РКУП высоких значениях $\sigma^*/G = 10^{-2}$ переходная температура для ГЦК

металлов (для которых справедливо соотношение $\Delta F(1-\sigma/\sigma_0) \ll Q_c$) равна $0.65T_m$. Для ОЦК-металлов, где $\Delta F(1-\sigma/\sigma_0) \sim 3$, значение T_1 заметно ниже и составляет $0.33T_m$.

б) *Температурная зависимость коэффициента К.* Зависимость коэффициента Холла-Петча от температуры практически не исследована. Ряд данных свидетельствует о том, что в интервале $0.1 \div 0.5T_m$ величина К слабо изменяется с температурой. Далее, при оценках d^* температурная зависимость $K(T)$ не учитывается.

в) *Влияние деформационно-стимулированного роста зерен.* При повышении температуры РКУП возможно развитие деформационно-стимулированного роста зерен во время деформирования. Этот процесс может существенно повлиять на величину d^* , измеренную после завершения деформации и, таким образом, может заметно исказить картину зависимости $d^*(T)$. Для того, чтобы исключить влияние деформационно-стимулированного роста зерен, необходимо осуществлять деформирование при температурах более низких, чем температура рекристаллизации НМК материала. Подходы к расчету этой температуры можно найти в работе Чувильдеева В.Н. Ниже, при сопоставлении полученных результатов с экспериментом, мы будем рассматривать (когда это возможно) только такие материалы и такие условия, для которых температура деформирования не превышала температуру рекристаллизации.

3.3.3. Сопоставление с экспериментом

а) *Чистые металлы.* Число работ, в которых приведены подробные данные по влиянию температуры деформации на величину d^* , мало.

Известны, однако, результаты исследований, при которых интенсивная пластическая деформация (ИПД) до предела диспергирования осуществлялась в различных чистых металлах при комнатной температуре ($T = 293$ К). Поскольку температура плавления T_m этих материалов различна, зависимость достигнутого в них предела измельчения зерен от обратной гомологической температуры T_m/T может быть использована для предварительной оценки температурной зависимости $d^*(T)$.

В табл. 3.3.2 приведены значения предела измельчения d^* , достигнутого в различных чистых металлах в условиях РКУП при комнатной температуре. На рис. 3.3.1 приведены данные для d^* , полученного в условиях кручения под квазигидростатическим давлением (ККГД) при деформации ОЦК металлов.

Используем для анализа этих результатов изложенную выше модель предела измельчения и построим график зависимости величины $y = 3.5 \ln(d^*/b)$ от обратной гомологической температуры $x = T_m/T$ (рис. 3.3.1). Из рисунка видно, что указанная зависимость для каждой группы рассмотренных материалов хорошо описывается прямой

линией $y=A-\phi x$. При этом наклон прямой для металлов с разным типом решетки существенно отличается. Для ГЦК металлов он составляет $\phi_1 \sim 3.1$. Для ОЦК металлов наклон составляет $\phi_2 \sim 1.1$. В соответствии с изложенными выше представлениями теоретический наклон ϕ определяется выражением:

$$\phi = Q_b^*/kT_m - (\Delta F/kT_m)(1 - \sigma^*/\sigma_0). \quad (3.3.6)$$

Таблица 3.3.2. Влияние температуры на минимальный размер зерна при РКУП чистых металлов

Металл	$T_{\text{деф}}$, К	T_m , К	$T_{\text{деф}}/T_m$	N	d^* , мкм
Al	293 К	933	3.18	8	1.3
Cu		1356	4.63	12	0.3
Ni		1726	5.89	12	0.1
Fe		1808	6.17	10	0.1

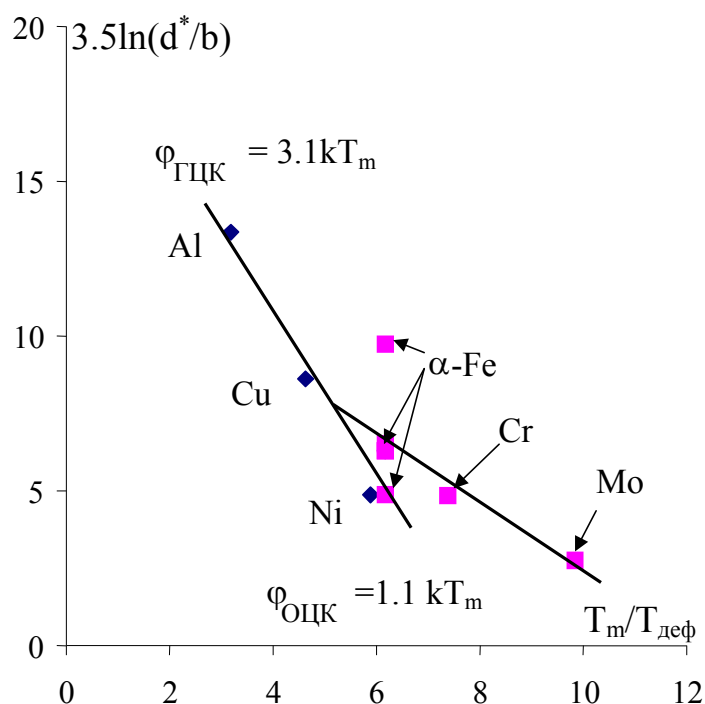


Рис. 3.3.1. Зависимость минимального размера зерна от температуры деформации для чистых ГЦК (РКУП) (табл. 3.3.2) и ОЦК металлов (ККГД), $T=20^\circ\text{C}$

(Нетрудно убедиться, что комнатная температура, при которой для указанных материалов осуществляется деформация, ниже температуры перехода T_1 и для описания температурной зависимости $\dot{\epsilon}_v$ в (3.3.3) следует использовать выражение для $\dot{\epsilon}_v^I$). Для ГЦК металлов второе слагаемое в выражении для ϕ мало, и в этих материалах

выполняется приближенное равенство $\varphi_1 \approx Q_b^*$, то есть $Q_b^*/kT_m \approx 3.1$. Для ОЦК металлов $\Delta F/kT_m \sim 3$ и $(1-\sigma/\sigma_0) \sim 1$, значение $\varphi_2 \approx Q_b^* - 3$, и, следовательно, $Q_b^* \sim 4.1 kT_m$. Таким образом, значения Q_b^* в металлах обеих групп составляют $Q_b^* = 3.1 \div 4.1 kT_m$.

Полученные значения Q_b^* весьма близки к значениям Q_L – энергии активации диффузии в расплавах ($Q_L \sim 3 \div 4 kT_m$). Этот поразительный результат может быть легко интерпретирован в рамках представлений, развитых в теории неравновесных границ зерен. Он означает, что вследствие избыточного содержания дефектов свободный объем границ в металлах, подвергаемых РКУП, достигает предельной величины α^* . Энергия активации диффузии в таких границах становится сопоставимой с энергией активации диффузии в расплавах.

б) *Сплавы системы Al-Mg*. Рассмотрим результаты прямых исследований влияния температуры деформации на предел диспергирования в сплавах Al-Mg.

б1) Сплавы Al-Mg-Sc-Zr. В табл. 3.3.3 приведены данные, полученные при исследовании температурной зависимости предела диспергирования в сплавах системы Al-XMg-0.22%Sc-0.15%Zr (с содержанием магния X=0, 1.5 и 3%). РКУП (6 циклов) осуществлялось при температурах 100, 160 и 200 °C. Экспериментальные значения параметра φ (пропорционального энергии активации зернограницной диффузии $\varphi \sim Q_b^*/kT_m$) составляют $4 \div 5.6 kT_m$ и зависят от содержания магния. Заметим, что энергия активации зернограницной диффузии Q_b^* в безмагниевоом сплаве близка к Q_L для чистого Al (3.8 kT_m). В сплавах, содержащих 1.5 и 3% магния, величина Q_b^* на 1.7 kT_m выше (это связано с влиянием магния на Q_b^*). Вычисленные при указанных в табл. 3.3.1 значениях параметров теоретические значения d^* хорошо согласуются с экспериментальными (см. табл. 3.3.3).

б2) Сплав 5052 (Al-2.65%Mg). Наиболее детально влияние температуры на величину предела диспергирования изучено в сплаве 5052. РКУП осуществлялось при температурах от 50 до 300 °C с шагом 50 °C. Экспериментальные результаты приведены в табл. 3.3.3 и на рис. 3.3.2. Величина параметра φ в интервале температур $50 \div 250$ °C составляет примерно 4.9 kT_m (Это значение лишь на 0.5 kT_m отличается от указанной выше величины Q_b^* для сплавов с 1.5÷3% Mg). При $T > 200$ °C на зависимости $Q_b^*(T)$ наблюдается резкий подъем. Это связано с тем, что при высоких температурах картину диспергирования искажает

деформационно-стимулированный рост зерен. При указанных в табл. 3.3.1 значениях параметров расчетные значения d^* при температурах 50÷300 °С даны в табл. 3.3.3. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными, за исключением $T=300$ °С, когда картина диспергирования искажается интенсивным ростом зерен.

в) *Магниево-алюминиевые сплавы.* В табл. 3.3.3 приведены данные по влиянию температуры деформации на предел диспергирования в магниевых сплавах: а) Сплав МА2-1, N=6 циклов, температуры РКУП 200, 250, 280 и 380 °С; б) сплав AZ-91, температуры РКУП 150 и 380 °С и в) сплав AZ-91, температуры РКУП 20, 300, 400 и 480 °С. Экспериментальные значения средней энергии активации зернограницной диффузии Q_b^* указаны в табл. 3.3.3. Значение Q_L принято равным 4.5 kT_m . Рассчитанные по (3.3.3) при указанных в табл. 3.3.1 значениях параметров значения d^* приведены в табл. 3.3.3. Из таблицы видно хорошее соответствие экспериментальных и теоретических значений d^* .

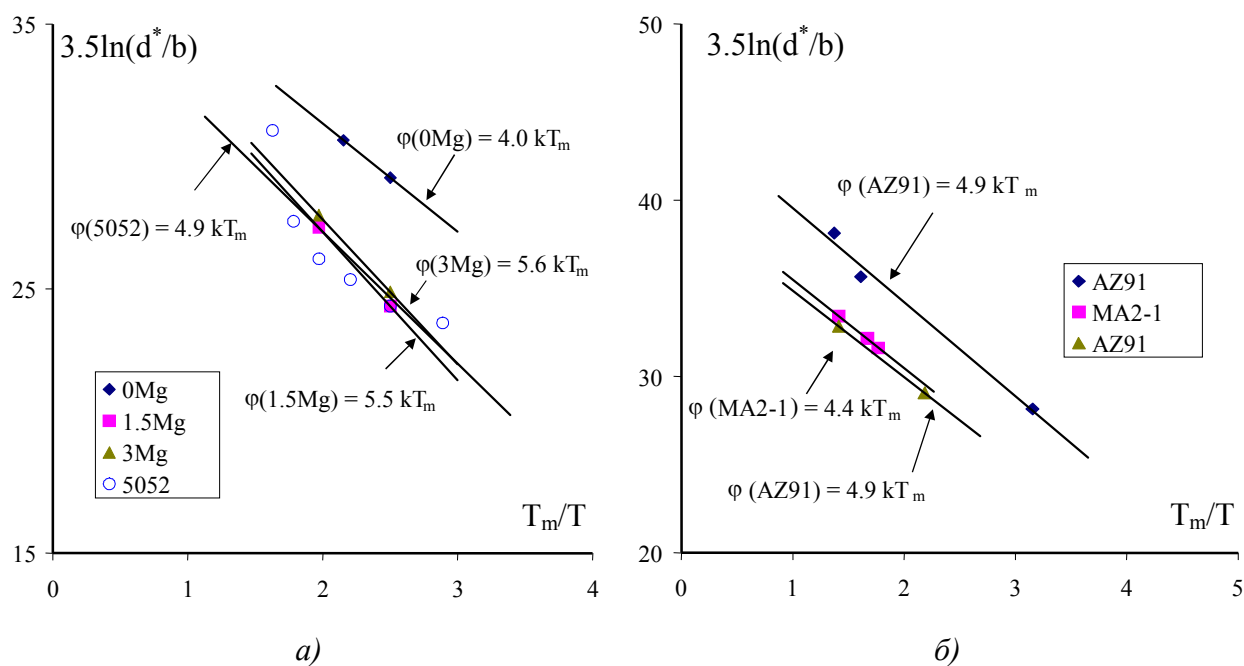


Рис. 3.3.2. Зависимость минимального размера зерна от температуры деформации для сплавов системы Al-Mg (а), Mg-Al (б)

Таблица 3.3.3. Влияние температуры деформации на предел измельчения зерен НМК сплавов системы Al-Mg и Mg-Al при РКУП

Сплав	Эксперимент				Расчет		
	$T_{\text{деф}}, ^\circ\text{C}$	$T_m/T_{\text{деф}}$	$d^*, \text{мкм}$	Q_b^*, kT_m	$\dot{\epsilon}_v, \text{с}^{-1}$	Q_b^*, kT_m	$d^*, \text{мкм}$
Al-0.22Sc-0.15Zr	100	2.50	1.2	4.0	$5 \cdot 10^{-2}$	3.8	1.04
	160	2.15	1.8				1.46
Al-1.5Mg- -0.22Sc-0.15Zr	100	2.50	0.3	5.5	$5 \cdot 10^{-2}$	5.5	0.33
	200	1.97	0.7				0.72
Al-3Mg- -0.22Sc-0.15Zr	100	2.50	0.35	5.6	$5 \cdot 10^{-2}$	5.5	0.38
	200	1.97	0.8				0.81
5052	50	2.89	0.25	4.9	$2 \cdot 10^{-1}$	5.5	0.14
	100	2.50	0.30				0.25
	150	2.21	0.40				0.39
	200	1.97	0.50				0.55
	250	1.78	0.75				0.71
	300	1.63	$2.0^{(*)}$				0.88
MA2-1	200	1.95	1.7	4.4	$3 \cdot 10^1$	4.5	1.78
	250	1.77	2.4				2.38
	280	1.67	2.8				2.77
	380	1.40	4.0				4.07
AZ91	150	2.18	1.3	4.9	$1 \cdot 10^2$	4.5	1.03
	380	1.42	$3.4^{(*)}$				2.45
AZ91	20	3.15	1.0	4.9	$1 \cdot 10^2$	4.5	1.23
	300	1.61	7.6				7.37
	400	1.37	$15.4^{(*)}$				9.57
	480	1.22	$66.1^{(*)}$				11.18

(*) – наблюдаются процессы деформационно-стимулированного роста зерен.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В НМК МАТЕРИАЛАХ

4.1. Введение

Описанию закономерностей распада твердого раствора в литых металлических материалах посвящен целый ряд экспериментальных и теоретических работ. Что же касается распада твердых растворов в сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, создающей нано- и микрокристаллическую структуру (НМК), то этот процесс до настоящего времени практически не исследован. Как будет показано ниже, кинетика процесса распада твердого раствора в НМК сплавах и литых сплавах существенно отличается, что обусловлено различиями в их структуре, а именно, высокой долей границ зерен, большой плотностью дислокаций в НМК сплавах, а также существенной нестабильностью зеренной структуры при нагреве НМК сплавов.

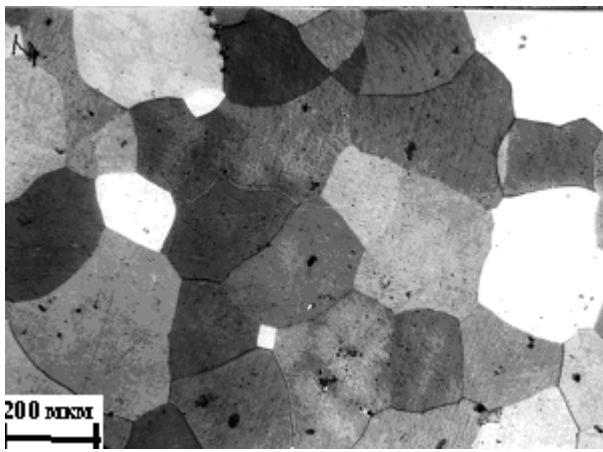
В качестве «модельного» материала для изучения особенностей кинетики и микромеханизмов распада твердого раствора в НМК материалах был выбран сплав Al-1.5Mg-0.22%Sc-0.15%Zr. С практической точки зрения сплавы системы Al-Mg-Sc-Zr интересны своими высокими механическими и коррозионными свойствами. С точки зрения изучения процессов распада пересыщенных твердых растворов этот сплав интересен тем, что в нем при нагреве выделяются частицы $Al_3Sc(Zr)$, отличающиеся высокой когерентностью и низкой энергией межфазной границы.

4.2. Феноменология процесса распада твердого раствора

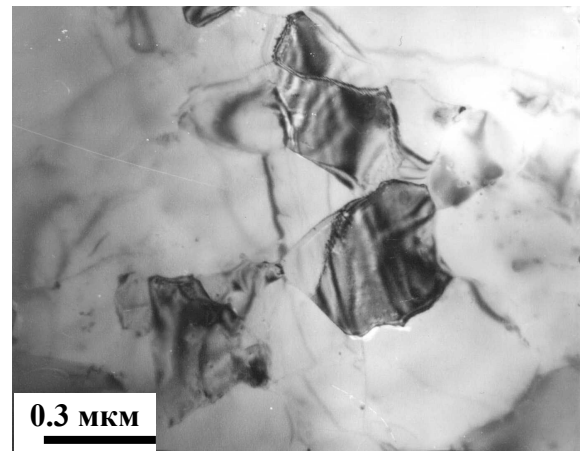
4.2.1. Структура^{*)}

На рис. 4.2.1 (а, б) приведены изображения структуры исследуемого литого и НМК (6 циклов РКУП при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$) алюминиевого сплава Al-1.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr. Литые образцы имеют дендритную структуру без ярко выраженных следов ликвации (рис. 4.2.1а).

^{*)} Фотографии структуры литых материалов предоставлены Т.Д. Ростовою (ВИЛС, Москва).

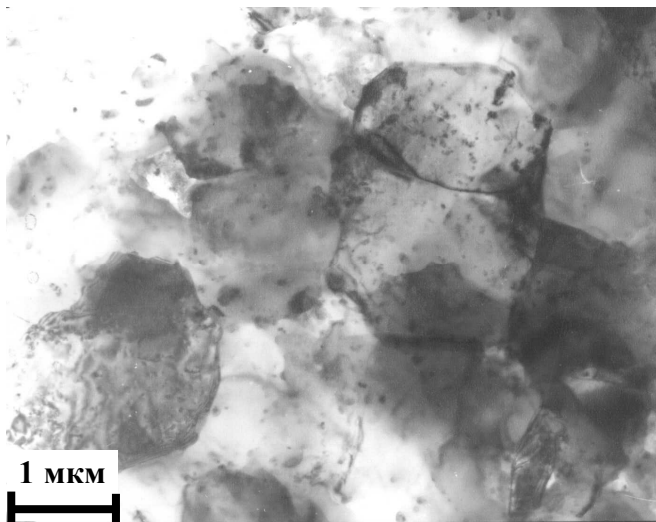


а)

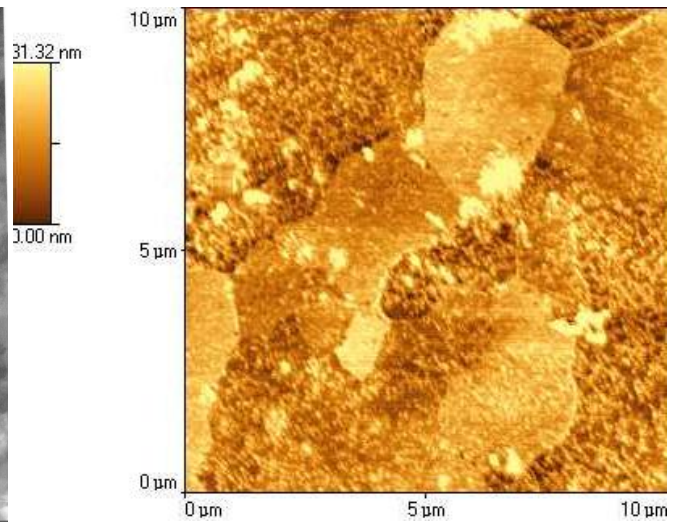


б)

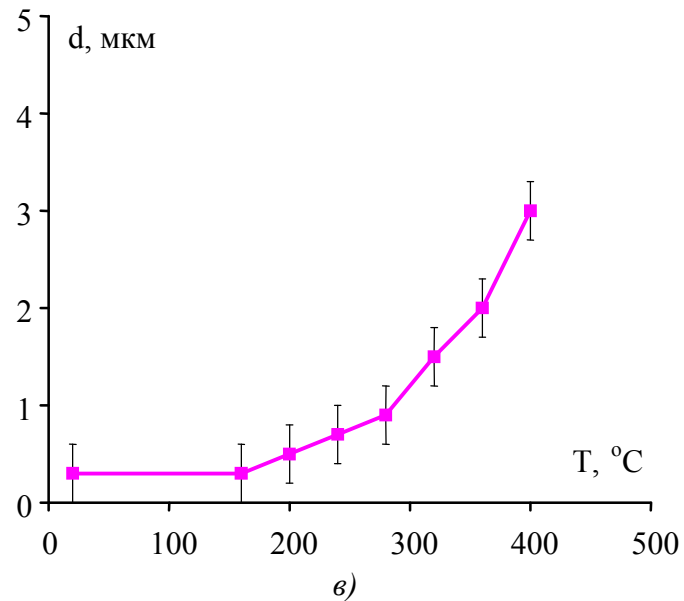
Рис. 4.2.1. Микроструктура сплава в состоянии после литья (а) и РКУП (б)



а)



б)



в)

Рис. 4.2.2. Микроструктура НМК сплава Al-1.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr в состоянии после РКУП + отжиг: а) 300 °C (1 ч) (ПЭМ, $\times 24\,000$), б) 400 °C (10 с) (АСМ), в) зависимость среднего размера зерна от температуры 1-часового отжига.

Анализ микроструктуры сплава в состоянии после РКУП показывает, что многоцикловое РКУП приводит к формированию однородной НМК структуры со средним размером зерна $0.3 \div 0.4$ мкм (рис. 4.2.1б).

На рис. 4.2.2 представлены изображения микроструктур НМК сплава после отжигов при различных температурах и представлена зависимость среднего размера зерна от температуры отжига.

На рис. 4.2.3 представлены снимки частиц $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$, выделившихся из твердого раствора в процессе выдержки при $T=300$ °С в течение 1 часа. Отметим, что на рисунке видно как равномерное, так и строчечное расположение частиц, что свидетельствует о выделении частиц как в кристаллической решетке, так и на дислокациях.

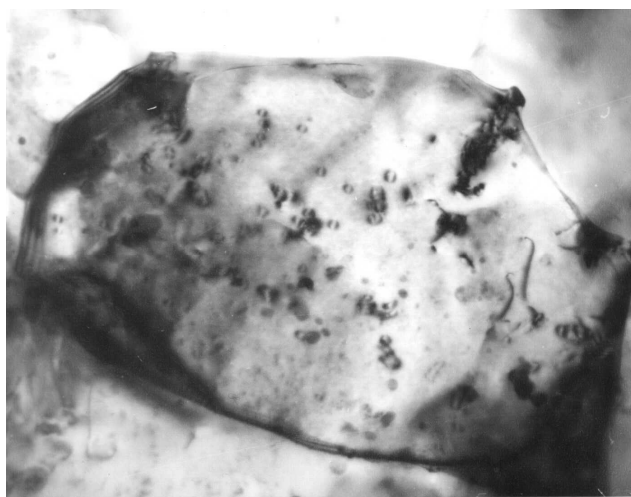


Рис. 4.2.3. Частицы $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ выделившиеся из твердого раствора НМК сплава Al-1.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr в результате отжига 300 °С, 60 мин. (ПЭМ, $\times 80\,000$).

4.2.2. Электросопротивление

В табл. 4.2.1 представлены значения удельного электросопротивления (УЭС) литого и НМК сплава в исходном состоянии и в состоянии после отжига 400 °С (12 ч.).

Из табл. 4.2.1 видно, что процесс РКУП в сплаве приводит к уменьшению величины УЭС по отношению к литым сплавам на 0.03 мкОм·см (см. табл. 4.2.1).

Зависимости изменения УЭС $\Delta\rho(t)=\rho_{исх}-\rho(t)$ в литом и НМК сплаве от времени отжига при температурах $210 \div 400$ °С представлены на рис. 4.2.4. Из рис. 4.2.4 видно, что величина параметра $\Delta\rho$, характеризующего интенсивность распада, при повышении температуры от 210 до 400 °С возрастает в несколько раз.

Таблица 4.2.1. Экспериментальные значения удельного электросопротивления и механических свойств исследуемого сплава в состоянии после литья и РКУП

Материал	$\rho_{исх} (20\text{ C}),$ мкОм·см	$\rho(400\text{ C} / 12\text{ ч}),$ мкОм·см	$\rho_{исх} - \rho(400\text{ C}),$ мкОм·см	$\sigma_0,$ МПа	$\sigma_T,$ МПа	$H_{\mu},$ МПа
Литой	4.29÷4.47	3.9 (10ч)	0.44	15	70	600
НМК	4.30÷4.40	3.76	0.57	100	230	900

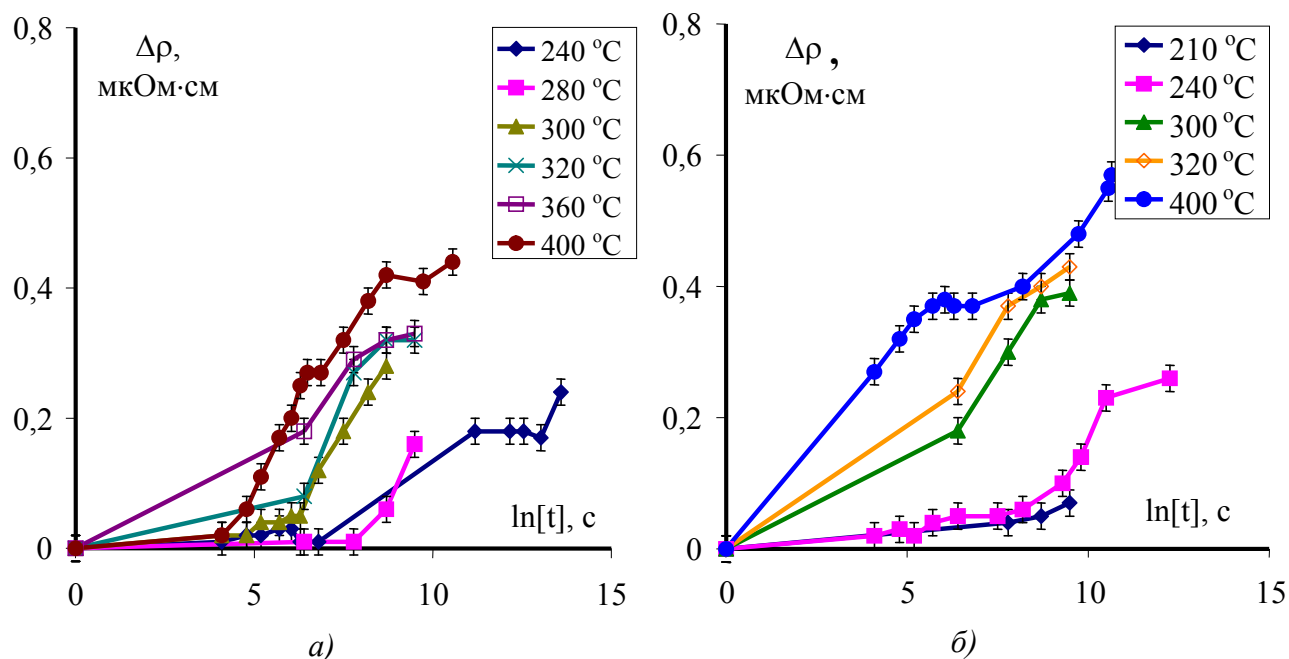


Рис. 4.2.4. Зависимости удельного электросопротивления от времени отжига литого (а) и НМК (б) сплава

4.2.3. Механические свойства

Литое состояние. Значения предела макроупругости σ_0 , предела текучести σ_T и микротвердости H_{μ} сплава в закаленном состоянии приведены в табл. 4.2.1.

На рис. 4.2.5 (а, б) представлены зависимости предела макроупругости (а) и предела текучести (б) от времени отжига литого сплава. На рис. 4.2.6 представлены зависимости предела макроупругости, предела текучести и микротвердости от температуры отжига при заданном времени выдержки.

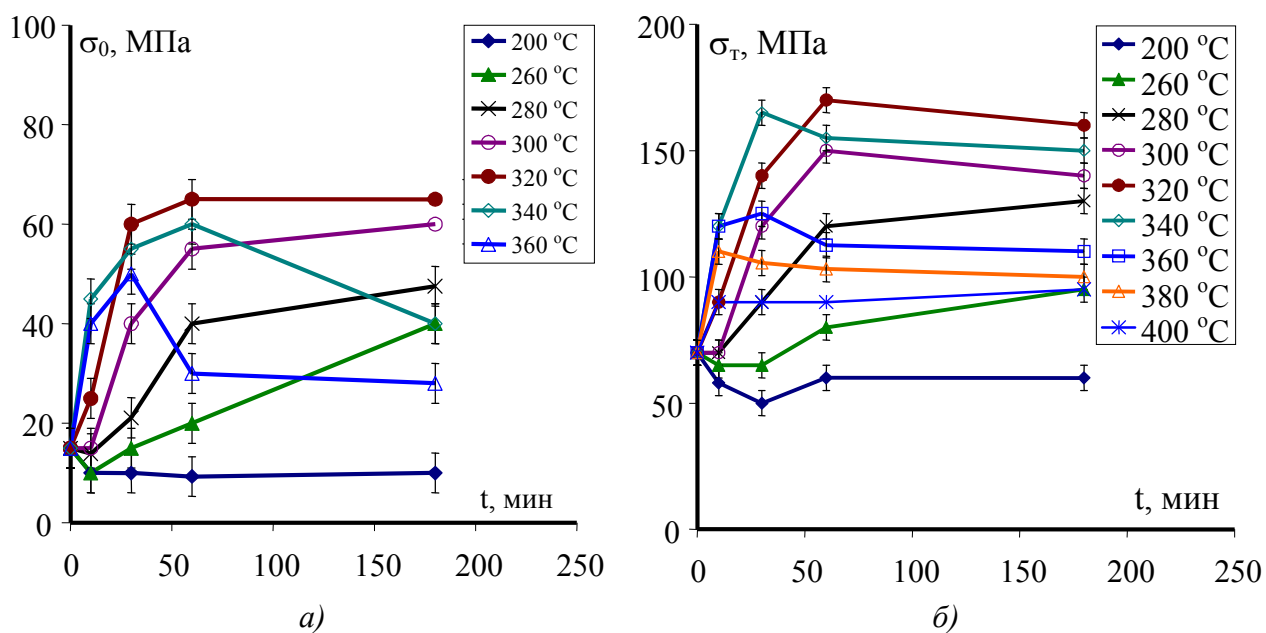


Рис. 4.2.5. Зависимости предела макроупругости (а) и физического предела текучести (б) от времени отжига литого сплава

На экспериментальных зависимостях σ_0 от температуры отжига (при $t=\text{const}$) можно выделить 3 стадии. На первой стадии отжига ($T < T_1^0$) величина σ_0 практически не изменяется. На второй стадии ($T_1^0 < T < T_2^0$) наблюдается повышение значений σ_0 от 15 до 65 МПа ($\Delta\sigma_0=50$ МПа). На третьей стадии отжига ($T > T_2^0$) наблюдается «разупрочнение», выражающееся в плавном уменьшении σ_0 с увеличением температуры отжига. Характерные значения температур T_1^0 и T_2^0 при $t_{\text{отж}}=10$ мин составляют 300 и 360÷380 °C, соответственно. Увеличение времени отжига приводит к уменьшению значений T_1^0 и T_2^0 – при $t_{\text{отж}}=180$ мин значения T_1^0 и T_2^0 составляют 200°C и 300÷320°C, соответственно.

Зависимость предела текучести σ_T и микротвердости H_μ от температуры отжига (рис. 4.2.6) в общих чертах коррелирует с поведением $\sigma_0(T)$.

Нано- и микрокристаллическое состояние. Процесс РКУП приводит к существенному повышению механических свойств исследуемых сплавов (см. табл. 4.2.1).

На рис. 4.2.7 (а, б) представлены экспериментальные зависимости предела макроупругости (а) и предела текучести (б) НМК сплава от времени отжига при разных температурах, а на рис. 4.2.8 представлены зависимости предела макроупругости, предела текучести и микротвердости НМК сплава от температуры отжига при заданном времени выдержки.

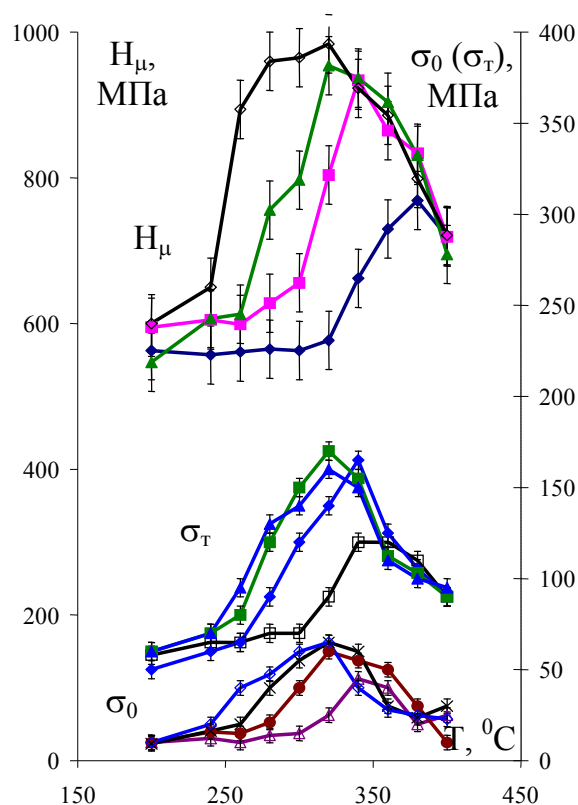


Рис. 4.2.6. Зависимости предела макроупругости, предела текучести и микротвердости от температуры отжига ($t_{\text{отж}}=10\text{-}, 30\text{-}, 60\text{-}, 180\text{-минут}$) литого сплава

Зависимости предела макроупругости НМК сплаве от температуры отжига, как и аналогичные зависимости в литом сплаве имеют трехстадийный характер. На первой стадии отжига ($T < T_1^{\circ}$) происходит небольшое снижение величины предела макроупругости σ_0 .

На второй стадии отжига ($T_1^{\circ} < T < T_2^{\circ}$), в НМК сплаве, также как и в литом сплаве, наблюдается увеличение σ_0 . При повышении температуры отжига ($T > T_2^{\circ}$) на третьей стадии имеет место разупрочнение материала до значений, характерных для состояния после РКУП. Значения температуры начала упрочнения (T_1°) и температуры максимума упрочнения (T_2°) при $t_{\text{отж}}=10$ мин составляют 300 и 360÷400 °C, соответственно. Увеличение времени отжига до 180 мин приводит к уменьшению значений T_1° и T_2° до 240 и 280÷320 °C, соответственно.

Зависимость предела текучести и микротвердости НМК сплава (рис. 4.2.7) от температуры отжига также имеет трехстадийный характер. На первой стадии отжига ($T < T_1^{\circ}$) происходит некоторое уменьшение величины σ_T . Для НМК сплава величина разупрочнения составляет $\Delta\sigma_T=30$ МПа (от 250 до 220 МПа).

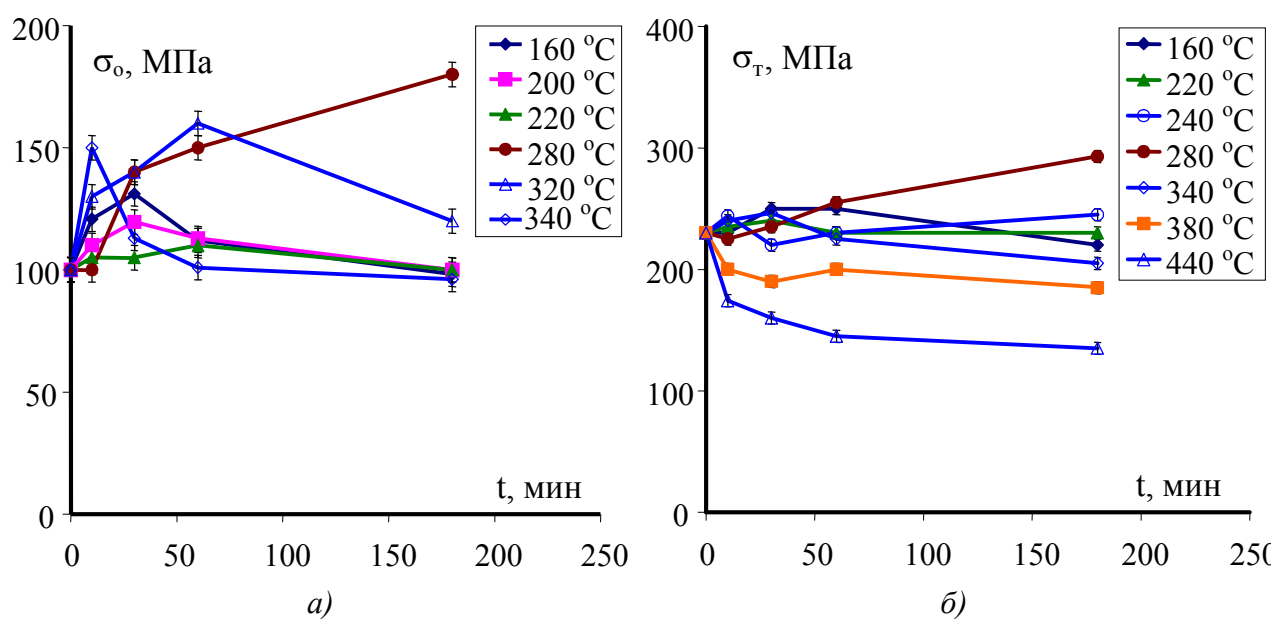


Рис. 4.2.7. Зависимости предела макроупругости (а) и физического предела текучести (б) от времени отжига НМК сплава

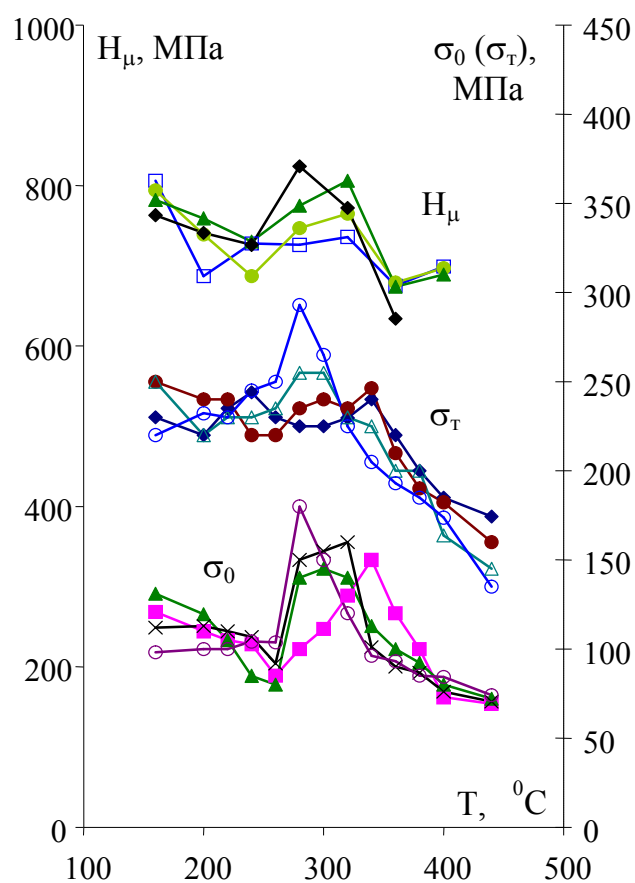


Рис. 4.2.8. Зависимости предела макроупругости, предела текучести и микротвердости от температуры отжига ($t_{отж}$ = 10-, 30-, 60-, 180-минут) НМК сплава

На второй стадии отжига ($T_1^T < T < T_2^T$) происходит незначительное увеличение σ_T , а при дальнейшем увеличении температуры отжига ($T > T_2^T$) наблюдается разупрочнение материала. Увеличение предела текучести на второй стадии отжига составляет $\Delta\sigma = 70$ МПа (от 220 до 290 МПа). Характер температурно-временных зависимостей микротвердости исследуемого НМК сплава в данном температурном интервале соответствует температурно-временным зависимостям предела текучести.

4.3. Теория процесса распада твердого раствора

Процесс распада пересыщенного твердого раствора в различных металлических системах исследован достаточно подробно. Было показано, что кинетика распада твердого раствора может быть описана уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова:

$$W = 1 - \exp\{-(t/\tau)^n\}, \quad (4.3.1)$$

где W – степень распада твердого раствора, равная отношению объема выпавших за время t частиц $V(t)$ к объему $V(t^*)$ частиц, образующихся за время t^* , соответствующее полному распаду твердого раствора: $W = V(t)/V(t^*)$. Температурная зависимость характерного времени распада τ имеет аррениусовский вид:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/kT). \quad (4.3.2)$$

Ниже будет показано, что процесс выделения когерентных частиц также может быть описан соотношениями вида (4.3.1)–(4.3.2), и основные параметры уравнений (4.3.1)–(4.3.2) (величина показателя n , значение параметра τ_0 , а также величина энергии активации Q в (4.3.2)) могут служить индикаторами механизма распада твердого раствора.

4.3.1. Описание базовой модели

Рассмотрим случай, когда при распаде пересыщенного твердого раствора образуются когерентные частицы, имеющие весьма малую поверхностную энергию. В этом случае энергетический барьер зародышеобразования, связанный с созданием межфазной поверхности частица-матрица, невелик, и в первом приближении им можно пренебречь. В этом приближении кинетика образования частицы определяется исключительно кинетикой диффузионного роста зародыша. Предположим также, что реакция на когерентной межфазной границе частица-матрица не влияет на скорость роста зародыша. Примем для простоты, что после достижения равновесной концентрации твердого раствора в матрице образуется N равномерно распределенных сферических частиц радиуса r^* .

Основные параметры модели и основные соотношения

Пусть в начальный момент времени $t=0$ рассматриваемая система представляет собой пересыщенный твердый раствор с начальной концентрацией $C_0 > C^*(T)$, где $C^*(T)$ – равновесная концентрация примесных атомов при данной температуре. Выделим в материале N одинаковых ячеек объема $V_{\text{яч}}$. Размер выбранной ячейки $V_{\text{яч}}$ определяется средним расстоянием λ^* между частицами размера r^* , образующимися в материале, когда при $t=t^*$ концентрация твердого раствора достигнет равновесного значения $C^*(T)$:

$$V_{\text{яч}} = \phi \lambda_*^3, \quad (4.3.3)$$

здесь $\phi \sim 1$ – геометрический коэффициент.

Степень распада твердого раствора $W(t)$ в произвольный момент времени t в этом случае равна отношению объема образовавшейся за время t в ячейке $V_{\text{яч}}$ частицы $V_1(t)$ к максимально возможному объему частицы $V_1(t^*)$, достигаемому при максимальной степени распада:

$$W(t) = V_1(t) / V(t^*). \quad (4.3.4)$$

Для удобства дальнейшего описания введем величину $f_v(t)$ – объемную долю частиц, выпавших в момент времени t :

$$f_v(t) = V_1(t) / \lambda_*^3. \quad (4.3.5)$$

Предположим, что концентрацию примесных атомов в ячейке можно представить в виде суммы двух слагаемых: концентрации примесных атомов в твердом растворе вдали от частицы $C(t)$ и концентрации примесных атомов, собирающихся в частицу $C_r(t)$:

$$C_0 = C(t) + C_r(t). \quad (4.3.6)$$

Концентрации $C(t)$ и $C_r(t)$ зависят от времени отжига: величина $C(t)$ уменьшается по мере обеднения твердого раствора (при $t \rightarrow t^*$, $C(t) \rightarrow C^*$), а концентрация $C_r(t)$ растет (при $t \rightarrow t^*$, $C_r(t) \rightarrow C_0 - C^*$). (В случае $C_0 \gg C^*$, очевидно, при $t \rightarrow t^*$ $C_r(t) \rightarrow C_0$).

Выражение для объема частицы $V_1(t)$, образующейся в ячейке в момент времени t , в общем виде можно представить следующим образом:

$$V_1(t) \approx N_r \Omega_r. \quad (4.3.7)$$

Здесь N_r – общее число атомов в частице; Ω_r – объем, приходящийся на один атом в частице.

Введем параметр α , характеризующий долю примесных атомов в частице:

$$\alpha = N_r^i / N_r. \quad (4.3.8)$$

Здесь N_r^i – число примесных атомов в частице.

Подставляя (4.3.8) в (4.3.7), преобразуем выражение (4.3.7) к виду:

$$V_1(t) \approx N_r^i(t) \Omega_r / \alpha. \quad (4.3.9)$$

(Например, для когерентных частиц Al_3Sc величина Ω_r практически совпадает с объемом атома алюминия, а величина параметра $\alpha=1/4$).

Учитывая, что $N_r^i(t) = C_r(t) N_{яч}$ и предполагая, что $V_{яч} = N_{яч} \Omega^S$ (последнее выражение справедливо в случае, когда число примесных атомов в ячейке невелико), запишем (4.3.9) в виде:

$$V_1(t) = C_r(t) \lambda_*^3 / \alpha = 4\pi r^3(t) / 3. \quad (4.3.10)$$

Здесь $r(t)$ – радиус частицы в момент времени t .

Из (4.3.10) видно, что объем частицы $V_1(t)$ пропорционален концентрации $C_r(t)$ ($V_1(t) \sim C_r(t)$ и $V_1(t^*) \sim C_r(t^*) \sim C_0 - C^*$). С учетом (4.3.10) перепишем выражение (4.3.4) в виде:

$$W(t) = C_r(t) / (C_0 - C^*). \quad (4.3.11)$$

Подставляя в (4.3.5) соотношение (4.3.10), получим выражение для объемной доли частиц, выпавших в момент времени t :

$$f_v = C_r(t) / \alpha. \quad (4.3.12)$$

Сравнивая (4.3.11) и (4.3.12), с учетом (4.3.1) получим связь между величиной объемной доли частиц $f_v(t)$ и степенью распада твердого раствора $W(t)$:

$$f_v(t) = W(t) f_{v0}. \quad (4.3.13)$$

Здесь $f_{v0} = (C_0 - C^*) / \alpha$ – максимальная объемная доля частиц, которая может выделиться при полном распаде твердого раствора.

Рассмотрим подробно, как меняется со временем величина $C_r(t)$. Предположим, что диффузией собственных атомов матрицы к частице можно пренебречь. Запишем выражение для диффузионного потока атомов растворенного элемента к частице произвольного радиуса r :

$$I = (dN_r^i / dt) / S(R) = -(D / \Omega^S) (\partial C / \partial R), \quad (4.3.14)$$

где N_r – концентрация примесных атомов, диффундирующих к частице; $S(R)$ – элементарная площадка, через которую проходит диффузионный поток; D – коэффициент гетеродиффузии; $\partial C / \partial R$ – градиент концентрации; R – расстояние от поверхности частицы радиуса r до границы ячейки.

Разделив обе части уравнения (4.3.14) на число атомов в ячейке, получим:

$$dC_r/dt = (S(R)D/\lambda_*^3)(\partial C/\partial R). \quad (4.3.15)$$

Строгое описание кинетики распада требует точного решения дифференциального уравнения в частных производных (4.3.15). Однако, для приближенного описания, достаточного для целей нашей работы, можно воспользоваться упрощающим приемом.

Переносим все величины, зависящие от переменной R , в левую часть уравнения и интегрируя, перепишем (4.3.15) в виде:

$$\int_r^{\lambda/2} dR/S(R) = D \cdot \Delta C / (\lambda_*^3 (\partial C / \partial t)). \quad (4.3.16)$$

Здесь $\Delta C = C(t) - C^*$ – разность концентраций вдали и вблизи от частицы.

Для определения связи между величиной dC_r/dt и скоростью роста частиц dr/dt продифференцируем выражение (4.3.15) по времени:

$$dC_r/dt = (4\pi\alpha r^2/\lambda_*^3)(dr/dt). \quad (4.3.17)$$

В этом случае, приравнявая (4.3.15) и (4.3.17), получим следующее выражение для скорости роста частиц:

$$dr/dt = (S(R)D/4\pi\alpha r^2)(\partial C/\partial R). \quad (4.3.18)$$

Преобразуем (4.3.18) к виду (4.3.16):

$$\int_r^{\lambda/2} dR/S(R) = D \cdot \Delta C / 4\pi\alpha r^2 (\partial r / \partial t). \quad (4.3.19)$$

Как видно из (4.3.16) и (4.3.19), кинетика распада зависит от градиента концентрации, закона роста частиц и диффузионных характеристик материала.

Обсудим более подробно зависимость кинетики распада от двух основных факторов: градиента концентрации ΔC и интенсивности диффузионных потоков примесных атомов к частицам (пропорциональных коэффициенту диффузии D).

При описании процесса распада твердого раствора в дефектном поликристалле в качестве причин возникновения градиента концентрации ΔC может выступать пересыщение в объеме зерна ΔC_v , пересыщение на границах зерен ΔC_b и пересыщение на дислокациях ΔC_d .

Пересыщение в объеме обусловлено избыточной концентрацией примесных атомов в твердом растворе по сравнению с равновесной. Оно существует до тех пор, пока не произойдет полный распад твердого раствора и в объеме не установится термодинамическое равновесие.

Из-за существенного отличия растворимости в границах зерен и кристаллической решетке пересыщение на границах может существенно отличаться от пересыщения в объеме.

Пересыщение на дислокациях обусловлено двумя причинами: особым строением их ядра, растворимость в котором может отличаться от объемной, и наличием упругих полей напряжений, «притягивающих» к дислокации атомы примеси. Упругие поля напряжений, создаваемые дислокациями и их ансамблями, в деформированных кристаллах имеют сложный вид и зависят от параметров дислокационной структуры. Следует сразу отметить, что при анализе мы рассмотрим лишь случай, когда пересыщение обусловлено полями напряжений, создаваемыми одиночными дислокациями.

Таким образом, степень пересыщения твердого раствора определяет место преимущественного образования частиц: в объеме, на границах зерен или на дислокациях.

Второй влияющий на кинетику распада фактор – диффузионный поток атомов примеси – может быть обусловлен объемной диффузией, диффузией по границам зерен или диффузией по ядрам дислокаций.

Схематически возможные варианты механизмов распада представлены в табл. 4.3.1. По вертикали указаны доминирующие механизмы диффузии, определяющие величину диффузионного потока, а по горизонтали – причины возникновения градиента концентраций. Для каждого конкретного механизма распада указаны «места» преимущественного выделения частиц и номера параграфов, в которых подробно рассматривается данный механизм. Как видно из табл. 4.3.1, возможны некоторые нетривиальные случаи. Например, в случае, когда дислокации распределены на границах зерен, диффузионный поток может контролироваться диффузией по границам зерен, а причиной выделения частиц на границах зерен может быть пересыщение, связанное с дислокациями. Другой интересный случай, когда распад осуществляется на дислокациях, а диффузионный поток определяется коэффициентом объемной диффузии (см. табл. 4.3.1). Подробное рассмотрение всех указанных в таблице вариантов выходит за рамки настоящей работы. Здесь мы ограничимся рассмотрением наиболее важных в практическом отношении механизмов: распада с участием дислокаций, контролируемого объемной диффузией, и некоторых случаев распада на дислокациях, контролируемого диффузией по ядрам дислокаций, в условиях возврата и рекристаллизации.

Таблица 4.3.1. Основные механизмы распада твердого раствора

Градиент концентраций ΔC	Доминирующий механизм диффузии		
	Объемная диффузия D_v	Зернограничная диффузия D_b	Диффузия по ядрам дислокаций D_d
Пересыщение в объеме ΔC_v	Объем	Объем	Объем
Пересыщение в границах зерен ΔC_b	Границы зерен	Границы зерен	Границы зерен
Пересыщение на дислокациях ΔC_d	Дислокации	Дислокации в границах зерен	Дислокации

4.3.2. Кинетика распада твердого раствора при выделении когерентных частиц с участием дислокаций

В силу того, что структура ядра дислокаций отлична от структуры кристаллической решетки, при наличии в материале дислокаций возникает связанное с ними пересыщение ΔC_{d1} . Кроме того, в материале, содержащем дислокации, возникает дополнительное пересыщение, связанное с упругим взаимодействием атомов примеси с дислокациями ΔC_{d2} . Таким образом, величину пересыщения, связанную с дислокациями, можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\Delta C_d = \Delta C_{d1} + \Delta C_{d2}. \quad (4.3.20)$$

В грубом приближении величину пересыщения ΔC_{d2} можно определить, приравнявая объемную энергию, выделяющуюся при образовании когерентной частицы, и энергию взаимодействия примеси и дислокации W_s :

$$kT \ln(C_d(t)/C^*) = W_s. \quad (4.3.21)$$

При $C_d/C^* > 1/2$ выражение (4.3.21) может быть представлено в виде:

$$kT(C_d(t) - C^*) \approx W_s C_d(t). \quad (4.3.22)$$

Энергия взаимодействия примеси и дислокации зависит, кроме прочих параметров, от характера распределения дислокаций.

Рассмотрим простейший случай, когда примесные атомы взаимодействуют с отдельными дислокациями. Энергия взаимодействия примеси и дислокации в этом случае W_{s1} на расстоянии порядка размера частиц r имеет вид:

$$W_{s1} = 0.22 G \Omega \varepsilon (b/r) (1 + \nu) / (1 - \nu). \quad (4.3.23)$$

Здесь $\varepsilon=(r_2/r_1)^3-1$ – относительная разность линейных размеров атома примеси и матрицы; ν – коэффициент Пуассона.

Подставляя в (4.3.23) выражение (4.3.22), получим:

$$C_d(t) - C^* = P_1 C(t) b / r, \quad (4.3.24)$$

где $P_1=0.22(1+\nu)G\Omega\varepsilon/kT(1-\nu)$.

В данном разделе будем рассматривать случай, когда пересыщение твердого раствора, связанное с упругим взаимодействием примеси и дислокации, ΔC_{d2} превосходит величину ΔC_{d1} ($\Delta C_{d2} \gg \Delta C_{d1}$). Величину пересыщения в этом случае можно вычислить по формуле (4.3.24).

Выделение частиц второй фазы на дислокациях, контролируемое диффузией по ядрам дислокаций

Рассмотрим случай, когда дисперсные частицы второй фазы образуются на дислокациях. Пусть вначале кинетика распада твердого раствора контролируется диффузией примесных атомов по ядрам дислокаций. Величину элементарной площадки S в уравнении (4.3.14) в этом случае можно определить как произведение числа дислокаций, пересекающих площадь ячейки $S_{яч} = \lambda_*^2$ на величину эффективного диффузионного сечения дислокации $S_1 \approx a^2$:

$$S = a^2 \rho_v S_{яч} = a^2 \rho_v(t) \lambda_*^2, \quad (4.3.25)$$

здесь $\rho_v(t)$ – плотность дислокаций, в общем случае зависящая от времени.

Здесь мы ограничимся рассмотрением случая постоянной плотности дислокаций и стабильной зеренной структуры ($\rho_v = \text{const}$; $d = \text{const}$).

Подставляя (4.3.25) в (4.3.17) и (4.3.18), получим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$dC_r/dt = 2a^2 D_d \rho_v(t) (C_{0d} - C_r(t)) P_1 b / \lambda_*^2 r, \quad (4.3.26)$$

$$dr/dt = a^2 D_d \rho_v(t) \lambda_* C_{0d} P_1 b / 2\pi a r^3. \quad (4.3.27)$$

При нагреве, инициирующем процесс распада твердого раствора, параллельно развиваются процессы возврата и рекристаллизации. Для учета этих процессов необходимо сделать дополнительные предположения об их характере и кинетике. Изложенная далее простая схема, не претендуя на полноту и строгость, позволяет провести предварительный анализ влияния процессов изменения плотности дефектов при

нагреве на процесс распада твердого раствора. Это влияние оказывается весьма существенным.

Опишем уменьшение плотности дислокаций $\rho_v(t)$ при нагреве следующим кинетическим уравнением:

$$\dot{\rho}_v = -\rho_v / t_p, \quad (4.3.28)$$

здесь t_p – характерное время «ухода» дислокаций к стокам. Предположим, что основным стоком дислокаций являются границы зерен. В этом случае величину t_p можно представить как отношение среднего расстояния, которое дислокации проходят до стока, пропорционального размеру зерна d , к скорости переползания $V_{\perp}$:

$$t_p = d / V_{\perp}, \quad (4.3.29)$$

здесь $V_{\perp} = A_{\perp}(\sigma^* \Omega / kT) D / \Delta b$ – скорость переползания дислокаций в поле внутренних напряжений $\sigma^* = \beta G b \sqrt{\rho_v}$; $A_{\perp} = 2\pi / \ln(d/b)$; $\beta \approx 0.3 \div 0.5$ – числовой коэффициент;

$D = (D_v + \delta D_b) / (d + a^2 \rho_v D_d)$ – эффективный коэффициент диффузии.

В случае, когда процесс переползания дислокаций контролируется диффузией по ядрам дислокаций ($D \approx a^2 \rho_v D_d$), с учетом (4.3.29) запишем выражение (4.3.28) в виде:

$$\dot{\rho}_v = -\beta_1 \rho_v^{5/2} (G \Omega / kT) a^2 D_d / d, \quad (4.3.30)$$

здесь $\beta_1 = 2\beta A_{\perp}$ – численный коэффициент. $\beta_1 = 0.5 \div 1$.

Для того, чтобы получить выражения для степени распада $W(t)$ и размера частиц $r(t)$ от времени, необходимо решить систему дифференциальных уравнений (4.3.26), (4.3.27) и (4.3.30). Причем, в (4.3.30) следует учесть, что размер зерна в общем виде также меняется со временем $d(t)$. Остановимся здесь на рассмотрении следующих простых случаев.

A) Случай стабильной зеренной структуры ($\rho_v \neq \text{const}$; $d = \text{const}$)

Интегрирование выражения (4.3.30) при $d = \text{const}$ приводит к следующему выражению для плотности дислокаций:

$$\rho_v(t) / \rho_0 = 1 / (A_1 \rho_0^{3/2} t + 1)^{2/3}. \quad (4.3.31)$$

Здесь ρ_0 – исходная плотность дислокаций в объеме зерна; $A_1(T) = \beta_1 a^2 D_d(T) G \Omega / dkT$.

При существенном изменении плотности дислокаций ($A_1 \rho_0^{3/2} t \gg 1$) выражение (4.3.31) можно записать в более простом виде:

$$\rho_v(t) = B_1 / t^{2/3}; \quad B_1 = (2kTd / 3\beta_1 G \Omega a^2 D_d)^{2/3}. \quad (4.3.32)$$

Подставляя выражение для плотности дислокаций (4.3.32) в (4.3.26) и (4.3.27) и интегрируя, получим выражения для оценки размера частиц и концентрации $C_r(t)$:

$$r \approx (6B_1 a^2 D_d \lambda_* C_{0d} P_1 b / \pi \alpha)^{1/4} t^{1/12}, \quad (4.3.33)$$

$$C_r(t) = C_{0d} [1 - \exp\{-d^{1/2} (a^2 D_d)^{1/4} b^{3/4} t^{1/4} / (\zeta_1^1)^{1/4} \lambda_*^{9/4}\}]. \quad (4.3.34)$$

Здесь $\zeta_1^1 = 0.1 \cdot \beta_1^2 (C_{0d} / \alpha) (1 - \nu / (1 + \nu))^3 (kT / G \Omega \varepsilon^3)$ – численный коэффициент.

Выражение (4.3.34) можно привести к виду (4.3.1). В этом случае $n=1/4$ и выражение для τ_0 в (4.3.2) имеет вид ($Q=Q_d$):

$$\tau_0 = \zeta_1^1 \lambda_*^9 / b^3 d^2 a^2 D_{0d}. \quad (4.3.35)$$

Б) Случай нестабильной структуры ($\rho_v \neq \text{const}$; $d \neq \text{const}$)

Рассмотрим здесь случай, когда миграции границ зерен препятствуют частицы второй фазы, выпавшие в границах. Пусть в этом случае распад твердого раствора в границах зерен завершен, и объемная доля частиц в границах достигла своего максимального значения f_{v0b} , в то время как распад на дислокациях продолжается. Величина объемной доли f_{v0b} частиц, выпавших в границах зерен, удовлетворяет условию стабилизации Зинера:

$$d(t) = \xi^1 r_b(t) / f_{v0b}. \quad (4.3.36)$$

Здесь $\xi^1 \sim 1$ – геометрический коэффициент; $r_b(t)$ – размер частиц, распределенных в границах зерен.

Из (4.3.36) видно, что скорость роста зерна в этом случае полностью определяется кинетикой роста частиц, распределенных в границе. Закон роста частиц в границе (при $f_{v0b} = \text{const}$) может быть представлен обычным образом:

$$r_b^4 - r_{b0}^4 = 9 \delta D_d \gamma C_0 \Omega t / 32 A B k T. \quad (4.3.37)$$

Здесь $A = 2/3 - \gamma_b / 2\gamma + \gamma_b / 6\gamma$; $B = 1/2 \ln(1/F)$; γ_b – энергия границ зерен; F – доля границы зерна, покрытая выделившейся фазой.

Подставляя в (4.3.36) выражение (4.3.37), получим выражение для размера зерна вида: $d(t) \approx (K_3 t)^{1/4}$ ($K_3 = (9\gamma C_0 / 32 A B G)(\delta D_b / f_{v0b}^4)(G \Omega / k T)$).

Подставляя это выражение в (4.3.30) и интегрируя, получим следующее выражение для объемной плотности дислокаций:

$$\rho_v(t) / \rho_0 = 1 / (1 + A_4 \rho_0^{3/2} t^{3/4})^{2/3}. \quad (4.3.38)$$

При $A_4 \rho_0^{3/2} t^{3/4} \gg 1$ выражение (4.3.38) примет следующий вид:

$$\rho_v = B_4 / \sqrt{t}. \quad (4.3.39)$$

Здесь $B_4 = \psi_4 (C_0 b \delta D_b)^{1/6} / (a^2 D_d)^{2/3}$; $\psi_4 = (0.51 / (\beta_1 f_{v0b})^{2/3} (AB)^{1/6} (\gamma / Gb)^{1/6} \sqrt{kT / G\Omega})$ – численный коэффициент.

Интегрирование (4.3.26) и (4.3.27) с учетом (4.3.39) приводит к следующим выражениям для размера частиц r и концентрации $C_r(t)$:

$$r(t) = (4a^2 D_d B_4 \lambda_* C_{0d} P_1 b / \alpha \pi)^{1/4} t^{1/8}. \quad (4.3.40)$$

$$C_r(t) = C_{0d} [1 - \exp\{-(a^2 D_d)^{1/4} (\delta D_b)^{1/8} b^{7/8} t^{3/8} / (\zeta_4^1)^{3/8} \lambda_*^{9/4}\}]. \quad (4.3.41)$$

Здесь $\zeta_4^1 = 2.2 (\beta_1 f_{v0b})^{4/3} (C_{0d} / \alpha)^{2/3} (1 - v / (1 + v))^{7/3} (AB / C_b^*)^{1/3} (kT / G\Omega \epsilon)^{7/3}$ – численный коэффициент.

Выражение (4.3.41) имеет вид (4.3.1), в котором $n=3/8$. Представив величину τ в виде (4.3.2), получим следующие выражения для величин τ_0 и Q :

$$\tau_0 = \zeta_4^1 \lambda_*^6 / b^{7/3} (\delta D_{0b})^{1/3} (a^2 D_{0d})^{2/3}; \quad Q = (2Q_d + Q_b) / 3. \quad (4.3.42)$$

Распад твердого раствора на дислокациях, контролируемый объемной диффузией

При доминировании объемной диффузии кинетика распада на дислокациях изменяется. Подставляя в (4.3.16) величину $S(R) = 4\pi R^2$, и принимая в (4.3.16) $D = D_v$, получим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$dC_r / dt = 4\pi D_v P_1 b (C_{0d} - C_r(t)) / \lambda_*^3, \quad (4.3.43)$$

$$dr / dt = D_v C_{0d} P_1 b / \alpha r^2, \quad (4.3.44)$$

здесь D_v – коэффициент объемной гетеродиффузии.

После интегрирования выражений (4.3.43) и (4.3.44) получаем:

$$r(t) = (3D_v P_1 b C_{0d} t / \alpha)^{1/3}, \quad (4.3.45)$$

$$C_r(t) = C_{0d} (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (4.3.46)$$

Здесь $n=1$, и выражение для τ имеет вид (4.3.2) с:

$$\tau_0 = \zeta_0^1 \lambda_*^3 / D_{0v} b; \quad Q = Q_v, \quad (4.3.47)$$

где $\zeta_0^1 = 0.35 \cdot (1 - v / (1 + v)) (kT / G\Omega \epsilon)$ – численный коэффициент.

Как видно из проведенного анализа, основными индикаторами механизма распада твердого раствора являются параметры уравнений (4.3.1)–(4.3.2): величина показателя n , значение параметра τ_0 , а также величина энергии активации Q в (4.3.2). Кроме того, индикатором может служить показатель m в уравнении, описывающем рост выпадающих частиц: $r^m - r_0^m \sim t$. Значения параметров n , m и Q , соответствующие каждому из

описанных выше механизмов, приведены в табл. 4.3.2. Из табл. 4.3.2 видно, что знание только одного параметра (например, энергии активации или показателей n или m) для однозначного определения механизма распада недостаточно. Так, например, случай $n=1$ и $m=3$ соответствует одновременно нескольким процессам: и распаду твердого раствора на ядрах дислокаций, контролируемому объемной диффузией с энергией активации $Q=Q_v$, и распаду, контролируемому диффузией по ядрам дислокаций и зернограничной диффузией с энергиями активации $Q=Q_b \approx Q_d$. Поэтому, для идентификации механизма распада твердого раствора в сплавах необходимо совместное определение всех указанных параметров.

Таблица 4.3.2. Параметры, характеризующие кинетику распада твердого раствора при различных механизмах распада

Доминирующий механизм диффузии	Движущие силы распада			
	ΔC		$\sim 1/r$	
	n	m	n	m
Объемная диффузия ($Q=Q_v$)	1.5 (3/2)	2	1	3
Зернограничная диффузия ($Q=Q_b$)	1	3	0.75 (3/4)	4
Диффузия по ядрам дислокаций:				
а) $\rho_v = \text{const}$; $d = \text{const}$; $Q=Q_d$	1	3	0.75 (3/4)	4
б) $\rho_v \neq \text{const}$; $d = \text{const}$; $Q=Q_d$	0.33 (1/3)	9	0.25 (1/4)	12
в) $\rho_v \neq \text{const}$; $d^p - d_0^p = Kt$				
$p=2$; $Q=(Q_d+Q_b)/2$	0.67 (2/3)	4.5 (9/2)	0.5 (1/2)	6
$p=3$; $Q=(3Q_d+2Q_b)/5$	0.56 (5/9)	5.4 (27/5)	0.42 (5/12)	7.2 (36/5)
$p=4$; $Q=(2Q_d+Q_b)/3$	0.5 (1/2)	6	0.38 (3/8)	8

4.4. Анализ и обсуждение экспериментальных результатов

4.4.1. Определение объемной доли выделившихся частиц по результатам измерений электросопротивления

Определим зависимость объемной доли выделившихся частиц $f_v(t, T)$ от времени и температуры отжига, используя результаты измерений удельного электросопротивления $\rho(t, T)$ (УЭС). Для однозначного пересчета $\rho(t, T)$ в $f_v(t, T)$ необходимо определить значения максимального сопротивления $\rho^{\max}$ при нулевой объемной доле выделившихся частиц ($f_v=0$) и значение $\rho^{\min}$, соответствующее полному распаду пересыщенного твердого раствора ($f_v = f_v^{\max}$). Для определения этих величин предположим, что вклады легирующих элементов в величину электросопротивления твердого раствора аддитивны, и воспользуемся табличными значениями приращений удельного электросопротивления, обусловленных соответствующими примесями.

В табл. 4.4.1 приведены теоретические значения УЭС сплавов, вычисленные в предположении об аддитивности вкладов Mg, Sc и Zr в величину УЭС твердого раствора, а также экспериментальные значения УЭС литых и НМК сплавов до термической обработки.

Из сравнения экспериментальных и теоретических величин следует, что практически во всех сплавах до термической обработки Sc и Zr находятся в твердом растворе, т.е. $f_v=0$ при $t=0$.

Полному распаду твердого раствора скандия и циркония при указанном в табл. 4.4.1 химическом составе сплавов соответствует значение объемной доли частиц $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ равное $f_v^{\max} = 0.8\%$. Экспериментальные значения объемной доли выделившихся частиц при времени выдержки $t=12$ ч при $T=400$ °C, приведенные в табл. 4.4.1 лежат в интервале $0.4\div 0.7\%$, что соответствует распаду твердого раствора на $50\div 90\%$. Зависимости $f_v(t, T)$, рассчитанные по формуле $f_v(t, T) = f_v^{\max} (\rho^{\max} - \rho(t, T)) / (\rho^{\max} - \rho^{\min})$, показаны на рис. 4.4.1.

Таблица 4.4.1. Экспериментальные и расчетные значения удельного электросопротивления литого и НМК сплава Al-1.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr

Материал		$\rho_{\text{исх}} (20 \text{ }^{\circ}\text{C}),$ мкОм·см	$\rho(400 \text{ }^{\circ}\text{C} / 12 \text{ ч}),$ мкОм·см	$\Delta\rho,$ мкОм·см	$f_v^{\max}, \%$
эксперимент	Литой	4.29÷4.47	3.9 (10ч)	0.44	0.50
	НМК	4.30÷4.40	3.76	0.57	0.65
расчет		4.16	3.46	0.70	0.80

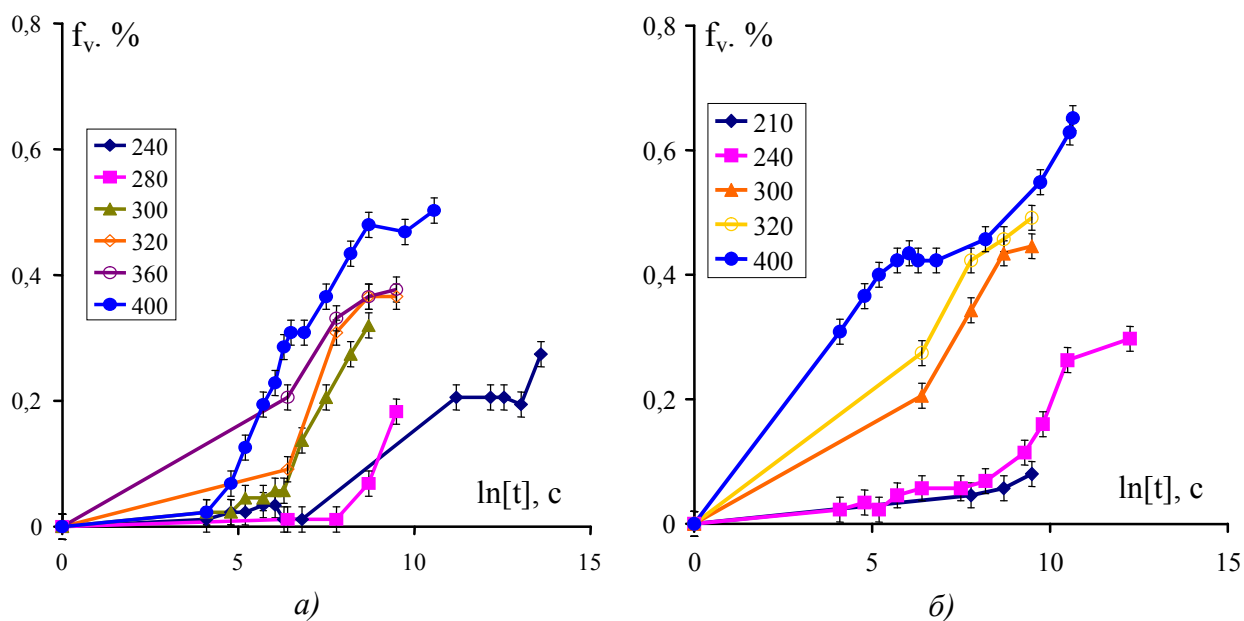


Рис. 4.4.1. Зависимости объемной доли частиц $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$, выделяющихся из твердого раствора Al-1.5Mg-Sc-Zr, от времени отжига литого (а) и НМК сплава (б)

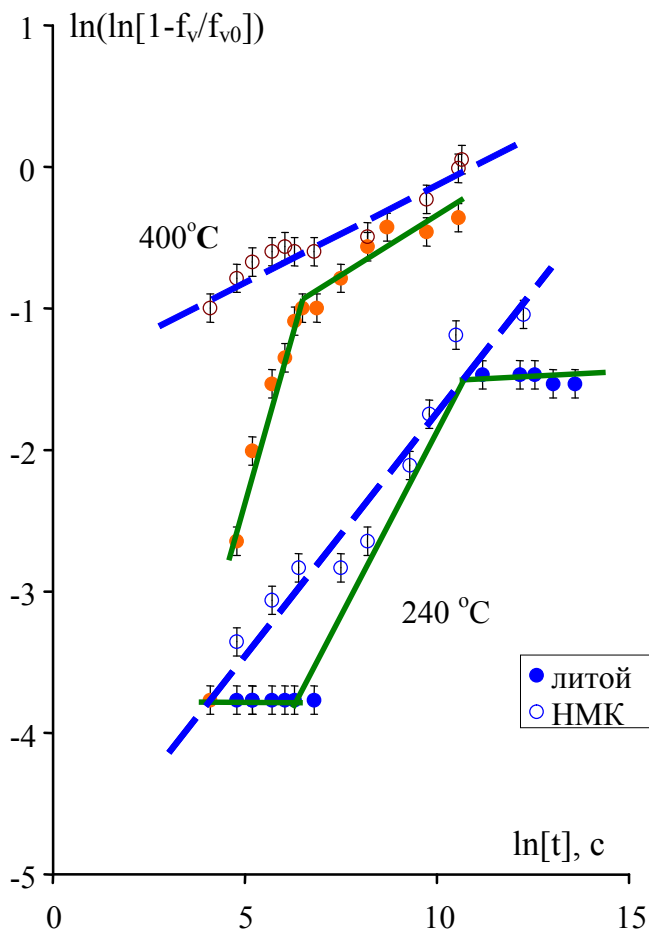


Рис. 4.4.2. Зависимости объемной доли частиц второй фазы от времени отжига в логарифмических координатах $\ln[\ln(1 - f_v/f_{v0})] - \ln[t]$ для литого и НМК сплава

4.4.2. Анализ механизмов распада твердого раствора

Как известно, процесс выделения частиц второй фазы при распаде пересыщенного твердого раствора описывается соотношением (4.3.1)–(4.3.2).

Значения n легко определяются из экспериментальных зависимостей $f_v(t, T)$, представленных в двойных логарифмических координатах $\ln[\ln(1 - f_v/f_{v0})] - \ln[t]$ (рис.4.4.2). В случае постоянных n эти зависимости должны представлять собой прямые линии, угол наклона которых дает величину параметра n , а свободный коэффициент равен $n \cdot \ln[\tau]$. Как видно из рис. 4.4.3 в рассматриваемом случае коэффициент n не постоянен и характер его зависимости от времени отжига оказывается функцией температуры.

В общем случае зависимость n от температуры отжига может быть признаком одновременного действия нескольких, в простейшем случае двух, механизмов распада.

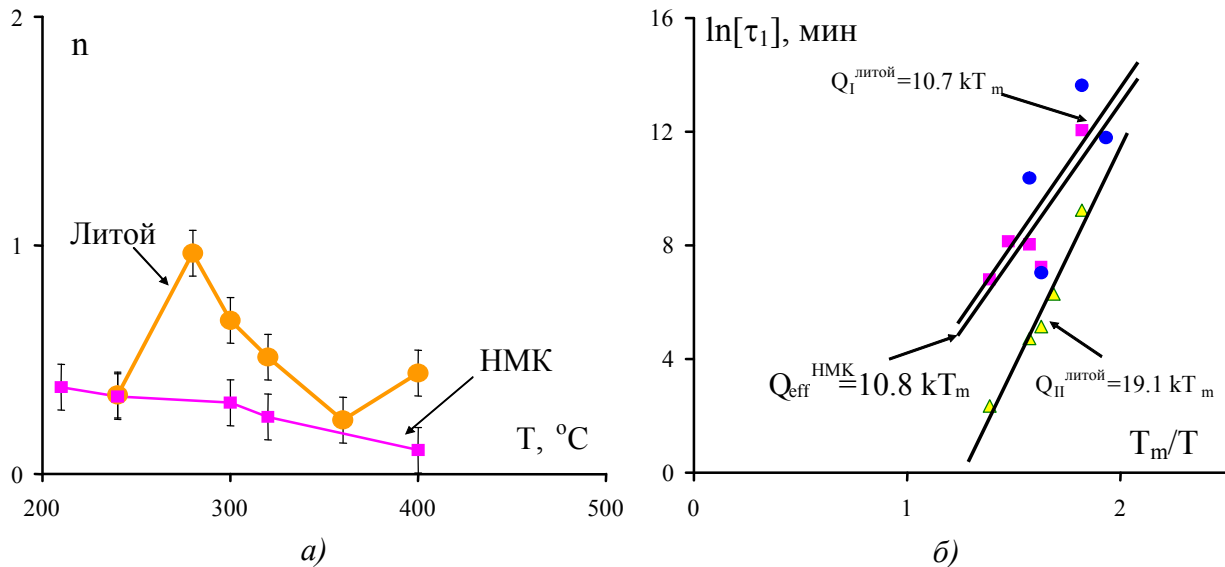


Рис. 4.4.3. Зависимости параметра n (а) от температуры отжига литого и НМК сплава и зависимости параметра τ_1 (б) в полулогарифмических координатах $\ln[\tau_1] - T_m/T$ для литого и НМК сплава

Предположим, что объемная доля выделившейся в момент t фазы может быть представлена в виде суммы двух слагаемых:

$$f_v(t, T, n_{\text{eff}}, Q_{\text{eff}}) = f_v^I(t, T, n_I, Q_I) + f_v^{II}(t, T, n_{II}, Q_{II}), \quad (4.4.1)$$

где f_v^I – объемная доля фазы, выделение которой контролируется первым механизмом, описываемым своим набором параметров (n_I, Q_I) и f_v^{II} – вторым с набором параметров

(n_{II} , Q_{II}). В зависимости от температуры и времени отжига соотношения между слагаемыми в (4.3.1) и соответственно эффективные значения параметров (n_{eff} , Q_{eff}) могут изменяться.

При таком подходе приведенные на рис. 4.4.3 зависимости отражают поведение эффективного параметра $n_{eff}(t, T)$, и их нельзя прямо использовать для идентификации механизмов распада. Для решения этой задачи необходимо ввести специальную процедуру «разделения» механизмов. Предположим, что процессы распада, контролируемые действием разных механизмов, протекают параллельно и не влияют друг на друга. Обсудим это предположение.

Из анализа, проведенного выше, следует, что высокие значения $n \geq 1$ соответствуют процессам распада, контролируемым объемной диффузией, а низкие значения $n \sim 0.3$ имеют место только в случае распада, контролируемого диффузией по ядрам дислокаций. Энергии активации процессов распада в области времен и температур, при которых наблюдаются высокие значения n , должны быть близки к энергии активации объемной самодиффузии Q_v , а в области низких n – к энергии активации диффузии по ядрам дислокаций Q_c (т.е. примерно вдвое меньше). Процедура определения энергии активации в соответствующих областях достаточно проста. Как уже говорилось, свободный член при линейной экстраполяции зависимости $\ln[\ln(1 - f_v/f_{v0})] - \ln[t]$ равен $n \ln[\tau_1]$. Зная температурную зависимость параметра n , нетрудно найти зависимость $\tau_1(T)$ и, используя формулу (4.3.2), определить энергию активации Q (табл. 4.4.2, рис. 4.4.3). Как видно из табл. 4.4.2, в области условий, соответствующих высоким значениям $n \geq 1$, значения Q близки к энергии активации объемной самодиффузии Q_v , а в области с низкими $n \sim 0.3$ с хорошей точностью величина Q близка к энергии активации диффузии по ядрам дислокаций Q_c .

Качественное описание картины распада твердого раствора

Литое состояние. На рис. 4.4.3 приведены зависимости $n(T)$ при постоянном времени отжига для литого Al-1.5вес.%Mg-0.22вес.%Sc-0.15вес.%Zr сплава. Как видно из рис.4.4.3, в этом материале наблюдается качественно подобная немонотонная зависимость коэффициента n от температуры: при низких температурах ($T \sim 240$ °C) значения показателя n малы и близки к 0.3, затем при средних температурах ($T \sim 280$ °C) значения n возрастают до $n \sim 1$ и при высоких температурах величина n снижается, вновь приближаясь к величине ~ 0.3 . Попробуем качественно объяснить наблюдаемую зависимость параметра n от температуры.

Таблица 4.4.2. Значения параметров n и τ для литого и НМК сплава Al-1.5%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr

T, °C	Литой сплав											НМК сплав			
	«эффективно»			процесс I				процесс II				«эффективно»			
	n_{eff}	$\ln \tau$, мин	Q_1^{eff} , кТ _м	n_I	$\langle n_I \rangle$	$\ln \tau_1^I$, мин	Q_1^I , кТ _м	n_{II}	$\langle n_{II} \rangle$	$\ln \tau_1^{II}$, мин	Q_1^{II} , кТ _м	n_{eff}	$\langle n_{\text{eff}} \rangle$	$\ln \tau_1^{\text{eff}}$, мин	Q_1^{eff} , кТ _м
210			11.9		0.27		10.7		1.15		19.1	0.38	0.28	11.79	10.9
240	0.35	12.73		0.37		12.05		0.68		9.24		0.34		13.63	
280	0.97	7.41						1.67		6.28					
300	0.67	5.78		0.36		7.24		0.81		5.14		0.31		7.03	
320	0.51	6.40		0.13		11.36		0.97		4.72		0.25		10.37	
360	0.24	8.14		0.24		8.14									
400	0.44	5.80		0.24		6.81		1.6		2.35		0.10		17.44	

Предположим, что частицы выпадают главным образом на дислокациях. В соответствии с представлениями, развитыми в п. 4.3, примесные атомы могут диффундировать к растущей на дислокации частице различными путями: и по объему зерен, и по ядрам дислокаций. В зависимости от типа диффузионного пути кинетика распада будет различной. Предположим для простоты, что диффузионные потоки атомов примеси по объему и по дислокациям независимы, и что процесс распада может быть описан как сумма двух независимых процессов ($f_v = f_{v1} + f_{v2}$): распада, контролируемого диффузией по ядрам дислокаций ($n_1 = 0.25$, $Q_1 = 10 \text{ кТм}$) и распада, контролируемого объемной диффузией ($n_2 = 1$, $Q_2 = 18 \text{ кТм}$).

Результирующая картина распада твердого раствора при параллельном развитии этих процессов будет выглядеть следующим образом.

При низких температурах ($T = 240^\circ\text{C}$) интенсивность диффузионного массопереноса по ядрам дислокаций существенно выше, чем интенсивность массопереноса по объему зерна, поэтому кинетика распада определяется главным образом диффузией по ядрам дислокаций, т.е. $f_v^I(t) \gg f_v^{II}(t)$. И объемную долю выпавших частиц в первом приближении можно представить в виде: $f_v(t) = f_{v0}^I(1 - \exp[-t/\tau_1]^{n_1})$. В этом случае величина эффективного показателя n_{eff} близка к величине показателя первого процесса $n_1 \approx 0.25$ ($n_{\text{eff}} = n_1$).

При увеличении температуры интенсивность потоков, контролируемых объемной диффузией, возрастает и основной вклад в распад начинает вносить массоперенос, контролируемый объемной диффузией. При $T > 280^\circ\text{C}$ в первом приближении выполняется соотношение $f_v^I(t) \ll f_v^{II}(t)$, и величина объемной доли частиц может быть приближенно представлена в виде $f_v(t) = f_{v0}^{II}(1 - \exp[-t/\tau_2]^{n_2})$. В этом случае величина эффективного показателя n_{eff} соответствует показателю второго процесса $n_2 = 1$ ($n_{\text{eff}} = n_2$).

Объемная доля частиц во втором случае с ростом t стремится к своему предельному значению $f_v \rightarrow f_{v0}^{II} = \text{const}$. После достижения этой величины распад, контролируемый объемной диффузией, практически завершается. Кинетика выделения частиц вновь оказывается контролируемой диффузией по ядрам дислокаций с низкими значениями $n \approx 0.25$ и $Q = 10 \text{ кТм}$. Это приводит к уменьшению $n_{\text{eff}}(T)$ по мере роста температуры: при изменении температуры от 280°C до 400°C значения n падают от $n \approx 1$ до $n \approx 0.25$. Заметим, что при $T = 400^\circ\text{C}$ выделение частиц, контролируемое объемной диффузией,

осуществляется столь быстро, что стадию с высоким значением показателя $n=1$ в наших экспериментах не удалось зафиксировать.

Нано- и микрокристаллическое состояние. Характер изменения $n(T)$ в НМК материале отличается от характера поведения $n(T)$ в литом сплаве (см. рис. 4.4.3). Величина n здесь при низких температурах не превышает ~ 0.5 и постепенно снижается по мере увеличения температуры отжига от ~ 0.5 при 240°C до ~ 0.25 при 400°C .

Как видно из сравнения экспериментальных значений $n \approx 0.3 \div 0.5$, $Q = 10 \text{ kT}_m$ с теоретическими значениями, помещенными в табл. 4.3.2, распад твердого раствора в НМК сплаве во всем интервале температур контролируется процессом диффузии по ядрам дислокаций. Обсудим причины, по которым величина показателя n в НМК сплаве также оказывается зависящей от температуры и снижается по мере повышения температуры от 0.5 до 0.25 . В соответствии с представлениями, развитыми в п. 4.3, такое изменение может быть обусловлено сменой доминирующего механизма возврата дислокационной структуры. При низких температурах $240\text{--}300^\circ\text{C}$ рост зерен в НМК материале наблюдается на протяжении практически всего времени опыта. В этих условиях основным процессом, контролирующим перераспределение и аннигиляцию дислокаций, является взаимодействие решеточных дислокаций с мигрирующими границами зерен. При доминировании такого механизма возврата в соответствии с (4.3.1)–(4.3.41) величина $n \approx 0.5$. При более высоких температурах $T > 300^\circ\text{C}$ рост зерна до своего стабильного размера ($d \sim 2 \div 4 \text{ мкм}$) занимает лишь небольшую часть времени отжига. После завершения роста зерен доминирующим механизмом возврата дислокационной структуры становится переползание дислокаций. В этом случае показатель n становится равным $n \approx 0.3$. При высоких температурах $T > 400^\circ\text{C}$ рост зерен протекает так быстро, что его вклад в кинетику распада не фиксируется, и наблюдается распад, скорость которого лимитируется возвратом, контролируемым переползанием дислокаций, и, соответственно, характеризуемый параметрами $n \approx 0.3$ и $Q = Q_d$.

4.4.3. Расчет механических свойств сплавов

Для расчета предела макроупругости σ_0 и предела текучести σ_T в сплавах, содержащих частицы второй фазы, необходимо располагать данными об объемной доле и размерах дисперсных частиц. В этом случае, используя формулу Орована $\Delta\sigma \sim Gb/\lambda$ (или формулы для упрочнения когерентными частицами), можно определить вклад в прочностные характеристики сплава σ , связанный с дисперсными частицами.

Величина объемной доли частиц и ее температурной зависимости была определена методом электросопротивления (см. п. 4.2 и 4.3). Прямое электронно-микроскопическое определение температурной зависимости размеров частиц является весьма трудоемкой задачей. Однако, возможен и более простой путь. Для определения размеров выделяющихся частиц $R(t,T)$ можно воспользоваться результатами анализа, описанного в п. 4.3. Было показано, что при когерентном распаде существует простая связь между объемной долей $f_v(t,T)$ выделяющихся частиц и их размерами $R(t,T)$. Вычислив на основе данных о $f_v(t,T)$ значения $R(t,T)$ в рамках упомянутого выше оровановского подхода, можно найти искомые значения $\sigma_0(t,T)$ и $\sigma_T(t,T)$ и сравнить их с экспериментальными.

Предваряя дальнейшее изложение следует заметить, что проведенный расчет σ_0 и σ_T дал хорошее соответствие с экспериментальными данными при $T \sim 240^\circ\text{C}$ и $T \sim 400^\circ\text{C}$. Однако, в области температур $T \sim 300^\circ\text{C}$ учет оровановского вклада в σ_0 не позволил объяснить отличий в прочности литых и НМК материалов. Величина σ_0 в НМК материалах оказалась существенно выше, чем это следовало из «обычного» рассмотрения. Для объяснения «расхождения» теоретических и экспериментальных результатов в области «средних» температур $T \sim 300^\circ\text{C}$ была разработана простая модель, описанная ниже.

Литое состояние. Величина предела макроупругости $\sigma_0(t,T)$ контролируется барьерами, препятствующими движению дислокаций внутри зерен. Величина $\sigma_0(t,T)$ в первом приближении может быть представлена в виде

$$\sigma_0(t,T) = \sigma_{\pi} + \sigma(C) + \sigma(\rho_v) + \sigma(R), \quad (4.4.2)$$

где σ_{π} – напряжение трения решетки (напряжение Пайерлса), $\sigma(C)$ – вклад в упрочнение материала за счет находящихся в твердом растворе с концентрацией C легирующих элементов, $\sigma(\rho_v)$ – вклад, связанный с распределенными в объеме зерен дислокациями с плотностью ρ_v ; $\sigma(R)$ – вклад, связанный с дисперсными частицами второй фазы радиуса R .

Первое слагаемое в выражении (4.4.2) $\sigma_{\pi} \sim 10^{-4}G \sim 5 \div 10$ МПа, соответствующее чистому Al, мало и не меняется в процессе термической обработки. Второе слагаемое $\sigma(C) \sim GC$ при нагреве может лишь снижаться, поскольку атомы растворенных элементов Sc и Zr при отжиге «переходят» из пересыщенного твердого раствора в частицы и их концентрация в твердом растворе снижается. Третье слагаемое $\sigma(\rho_v) \sim Gb\sqrt{\rho_v}$ по мере отжига также может лишь уменьшаться вследствие развития процессов возврата.

Вклад частиц $\sigma(R)$ может быть представлен в виде

$$\sigma(R) = \alpha Gb/\lambda = \alpha_R Gb\sqrt{f_v}/R, \quad (4.4.3)$$

где $\alpha_R \sim 2$ – численный коэффициент.

Как видно из (4.4.3), величина $\sigma(R)$ в зависимости от времени и температуры отжига может и увеличиваться при доминировании процесса выделения частиц (когда f_v растет быстрее, чем R), и уменьшаться при интенсивном росте частиц. Для оценки вклада $\sigma(R)$ необходимо определить значения объемной доли $f_v(t, T)$ и размеры выделяющихся частиц $R(t, T)$.

Таблица 4.4.3. Параметры, полученные методом численного моделирования для литого сплава

n=0.25, Q=Q _c ;	
d, м	3·10 ⁻⁴
τ ₀ , с	2·10 ⁻²
λ*, м	5.6 ·10 ⁻⁷
ρ _v , м ⁻²	3.2·10 ¹²
Q _c /kT _m	10.7
n=1; Q=Q _v	
Q _v /kT _m	19.3
τ ₀ , с	4·10 ⁻¹⁰
λ*, м	1.1·10 ⁻⁷

Таблица 4.4.4. Параметры, полученные методом численного моделирования для НМК сплава

n=0.25; Q=Q _c	
Q _c /kT _m	9.6
τ ₀ , с	6.4·10 ⁻³
λ*, м	1.29·10 ⁻⁷
ρ _v , м ⁻²	6·10 ¹³
d, мкм	1
n=0.5; Q=(Q _c +Q _b)/2	
Q _c /kT _m	9.6
Q _b /kT _m	10.4
τ ₀ , с	1.07·10 ⁻⁵
λ*, м	1.1·10 ⁻⁷

Таблица 4.4.5. Характерные значения основных параметров, используемых в расчетах

Основные параметры	Условные обозначения	Характерные значения
Концентрация примесных атомов в пересыщенном твердом растворе	$C, \%$	0.37
Предельная растворимость	$C^*, \%$	0.1
Доля примесных атомов в частице	α	1/4
Максимальная объёмная доля частиц, выделяющихся при распаде	$f_v, \%$	0.8
Объёмная диффузия	$D_{0v}, \text{м}^2/\text{с}$	10^{-4}
Диффузия по ядрам дислокаций	$a^2 D_{0d}, \text{м}^4/\text{с}$	10^{-24}
Упругий модуль	$G\Omega/kT$	50
Энергия поверхности частица-матрица	γ/Gb	1/35
Энергия границы зерна	γ_b/Gb	1/24
Время старения	$t, \text{с}$	3600
Численный параметр	β_1	0.61
Численный параметр	A	0.18
Численный параметр	B	0.35
Относительная разность линейных размеров атома примеси и матрицы	ε	0.4
Коэффициент Пуассона	ν	0.3

Как было показано выше, в литых материалах распад твердого раствора Sc и Zr в Al с образованием частиц $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ на дислокациях контролируется двумя параллельно протекающими процессами: диффузией по ядрам дислокаций ($n_1^{\text{литой}} \approx 0.3$ и $Q_1^{\text{литой}} = 10 \text{ kT}_m$) и объемной диффузией ($n_2^{\text{литой}} \approx 1$ и $Q_2^{\text{литой}} = 20 \text{ kT}_m$).

Для численного анализа процессов распада представим объемную долю частиц, выделившихся в момент времени t в виде суммы значений объемных долей частиц f_{v1} и f_{v2} , выделение которых контролируется одним из процессов:

$$f_v(t, T) = f_{0v1}[1 - \exp(-\{t/\tau_1\}^{n_1})] + f_{0v2}[1 - \exp(-\{t/\tau_2\}^{n_2})], \quad (4.4.4)$$

$$\tau_1 = \tau_{01} \exp(Q_1/kT), \quad \tau_2 = \tau_{02} \exp(Q_2/kT),$$

здесь f_{0v1} и f_{0v2} – максимальные объемные доли частиц, выделившихся в первом и во втором процессе, соответственно; τ_{01} и τ_{02} – численные параметры, которым соответствует «свое» фиксированное значение среднего расстояния между частицами λ_{*1} и λ_{*2} .

Следует отметить, что прямой расчет теоретических значений τ_{01} и τ_{02} и объемной доли выпадающих частиц f_v по формуле (4.4.1) затруднен из-за неопределенности значений f_{0v1} , f_{0v2} , λ_{*1} и λ_{*2} . Из всего веера возможных значений указанных параметров были выбраны те, при которых теоретические и экспериментальные кривые наилучшим образом соответствовали друг другу. При моделировании для подбора значений f_{0v} были выбраны $f_{0v}=0.2-0.6\%$. Для определения λ^* было сделано предположение, что величина λ^* пропорциональна расстоянию между дислокациями: $\lambda^* \sim 1/\sqrt{\rho_v}$. В нашем случае плотность дислокаций для литого и НМК сплава находится в интервале $\rho_v \sim 10^{12} \div 10^{14} \text{ м}^{-2}$, соответственно, значения λ^* были выбраны $\lambda^*=(6 \div 8) \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

Значения τ_{01} и τ_{02} для литых сплавов можно вычислить по формулам, полученным в п.4.2:

$$\tau_{01} = \zeta_0^1 \lambda_*^3 / D_{v0} b, \quad (4.4.5)$$

$$\tau_{02} = \zeta_1^1 \lambda_*^9 / a^2 D_d b^3 d^2, \quad (4.4.6)$$

здесь ζ_0^1 и ζ_0^2 – численные коэффициенты; $\zeta_0^1 = 1.1(1-\nu)kT/[\pi(1+\nu)G\Omega\varepsilon]$; $\zeta_1^1 = 0.31C_0\beta_1^2(1-\nu)^3kT/[\pi\alpha\varepsilon^3(1+\nu)^3G\Omega]$. (Обозначения параметров указаны в табл. 4.4.3)

Значения основных параметров, используемых для расчетов объемной доли f_v в литых сплавах по формулам (4.4.5) – (4.4.6), приведены в табл. 4.4.5.

Как показано в п. 4.3, рост когерентных частиц, выделяющихся в процессе распада твердого раствора, может быть описан степенным законом вида

$$R^m - R_0^m = kt, \quad (4.4.7)$$

$$k = k_0 \exp(-Q_R/kT), \quad (4.4.8)$$

здесь m – численный показатель; Q_R – энергия активации процесса роста частиц; k – коэффициент, связывающий размер частиц R со временем отжига t ; k_0 – предэкспоненциальный множитель.

Параметры m и Q_R характеризуют механизм роста частиц. Следует отметить, что в рассмотренной в п. 4.3 модели, параметры роста когерентных частиц и параметры распада n и Q оказываются взаимосвязанными. (Большим значениям параметра n соответствует меньшие значения параметра m и наоборот, а энергии активации этих процессов равны

$Q_R=Q_v$.) Таким образом, определив параметры распада n и Q , можно определить параметры роста частиц m и Q_R .

Выше было показано, что распад твердого раствора в рассматриваемых материалах контролируется двумя параллельно протекающими процессами. Каждому механизму распада соответствует «свой» набор параметров n и Q , и, соответственно, «свой» набор параметров m и Q_R , и, следовательно, «свой» вид частиц с характерными средними размерами $R_1(t)$ и $R_2(t)$.

В литом сплаве показателям распада $n_1=1$ и $n_2=0.3$ соответствует закон роста частиц с показателями $m_1=3$ и $m_2=12$ и энергиями активации $Q_1=Q_v$ и $Q_2=Q_d$. Соответственно размеры частиц при $R \gg R_0$ в литых сплавах можно вычислить по формулам:

$$R_1^{\text{Л}}(t) \approx \xi_1 D_v^{1/3} b^{1/3} t^{1/3}, \quad (4.4.9)$$

$$R_2^{\text{Л}}(t) \approx \xi_2 (a^2 D_d)^{1/12} d^{1/6} \lambda_*^{1/4} b^{1/4} t^{1/12}, \quad (4.4.10)$$

здесь $\xi_1 = 0.87((1+\nu)G\Omega\varepsilon C_{0d}/(1-\nu)kT\alpha)^{1/3}$ и $\xi_2 = ((1+\nu)\varepsilon C_{0d}/(1-\nu)\pi\alpha)^{1/4}(G\Omega/kT)^{1/12}$ – численные коэффициенты.

Нано- и микрорекристаллическое состояние. В НМК материалах появляется дополнительный вклад в величину σ_0 , связанный с взаимодействием решеточных дислокаций с распределенными в границах зерен частицами второй фазы σ_i . В этом случае выражение для $\sigma_0(t, T)$ имеет вид

$$\sigma_0(t, T) = \sigma_{PN} + \sigma(C) + \sigma(R) + \sigma(\rho_v) + \sigma_i. \quad (4.4.11)$$

Способ расчета первых трех слагаемых для НМК материалов в принципе не должен отличаться от способа расчета для литых материалов. Поэтому сосредоточимся здесь на обсуждении двух последних вкладов в величину предела макроупругости НМК материалов.

Значения $\sigma(\rho_v)$ в силу более высокой плотности дислокаций в НМК материалах могут быть существенно выше, чем в литых, и при развитии процессов возврата в процессе отжига могут меняться в более широких пределах.

Оценим исходную плотность решеточных дислокаций ρ_0 в НМК материале. Это можно сделать, предположив, что именно отличие в плотности дислокаций является причиной существенного отличия предела макроупругости литого и микрорекристаллического материала в закаленном состоянии (когда все легирующие элементы находятся в твердом

растворе). Воспользуемся для расчета величины $\Delta\rho_0$ формулой $\sigma(\rho_v) = \alpha_{\perp} Gb\sqrt{\rho_v}$ и, подставив в нее значения $\sigma_0^{0\text{НМК}}$ и $\sigma_0^{0\text{Л}}$ в закаленном состоянии (см. табл. 4.2.1), получим:

$$\Delta\rho_v^0 = [(\sigma_0^{0\text{НМК}} - \sigma_0^{0\text{Л}}) / \alpha_{\perp} Gb]^2, \quad (4.4.12)$$

где $\alpha_{\perp} = 0.3$ – геометрический параметр.

При значениях $\sigma_0^{0\text{НМК}} = 100$ МПа, $\sigma_0^{0\text{Л}} \sim 10$ МПа и $\alpha \approx 0.3$ оценка по формуле (4.4.12) дает $\Delta\rho_0 \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что на один или два порядка выше плотности дислокаций в литом состоянии. Для определения «конечного» значения плотности дислокаций, достигаемого после длительных отжигов, в состоянии после полного распада твердого раствора, предположим, что размеры выделившихся в сплавах частиц велики, и вклад частиц в прочность незначителен. Используя данные для $\sigma_0(t, T)$ для литого и НМК материала, выдержанных 12 часов при 400°C (см. табл. 4.2.1) и подставляя их в (4.4.12), получим $\rho_{\text{min}} \sim 10^8 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, значения плотности дислокаций в НМК сплавах могут меняться от 10^8 до 10^{11} см^{-2} (см. табл. 4.4.6).

Как показано в п. 4.3, изменение плотности решеточных дислокаций в условиях возврата, контролируемого переползанием дислокаций, можно описать выражением:

$$\rho_v(t) / \rho_0 = 1 / [A_2 \rho_0^{3/2} \sqrt{t} + 1]^{2/3}, \quad (4.4.13)$$

$A_2 = (a^2 D_d)^{4/9} / [\psi_1^{2/3} (\delta D_b)^{2/9}]$ и $\psi_1 = [1.3 / (b^{1/3} \beta_1^{2/3})] (kT / G\Omega)^{1/3} (\gamma_b / Gb)^{1/3}$ – коэффициенты.

Вычисленные по формуле (4.4.13) значения объемной плотности дислокаций при различных условиях отжига и соответствующие значения дислокационного вклада в упрочнение $\sigma(\rho_v)$ приведены в табл. 4.4.6.

Значения этих и других, необходимых для расчетов, параметров приведены в табл. 4.4.4 и 4.4.5. Теоретические, рассчитанные по формуле (4.4.1) с учетом (4.4.14), и экспериментальные кривые $f_v(t, T)$ изображены на рис. 4.4.4.

В НМК сплаве значениям $n_1 = 0.3$ и $n_2 = 0.5$ соответствуют показатели роста $m_1 = 6$ и $m_2 = 12$ и энергии активации $Q_1 = Q_d$ и $Q_2 = (Q_b + Q_d) / 2$. Размеры частиц в НМК сплаве можно вычислить по формулам (см. п. 4.3):

$$R_1^{\text{НМК}}(t) \approx \xi_2 (a^2 D_d)^{1/12} d^{1/6} \lambda_*^{1/4} b^{1/4} t^{1/12}, \quad (4.4.15)$$

$$R_2^{\text{НМК}}(t) \approx \xi_3 \lambda_*^{1/4} b^{1/6} (\delta D_b)^{1/12} (a^2 D_d)^{1/12} t^{1/6}. \quad (4.4.16)$$

Таблица 4.4.6. Результаты численного моделирования распада твердого раствора в НМК сплаве Al-1.5Mg-0.22%Sc-0.15%Zr

		n₂=0.5 (m₂=6)		n₁=0.25 (m₁=12)		Расчет								Эксп.
T, °C	t, с	R ₂ , нм	f _{v2} , %	R ₁ , нм	f _{v1} , %	σ(R), МПа	ρ _v , см ⁻²	σ(ρ _v), МПа	V _m , м/с	ω [*]	ω(t)	σ _i , МПа	σ _{th} , МПа	σ _{exp} , МПа
210	6.0·10 ²	9.3	6.0·10 ⁻³	7.6	2.3·10 ⁻²	25.2	2.75·10 ¹⁰	39.1	3.5·10 ⁻⁹	1.1·10 ⁻¹	1.6·10 ⁻²	22.8	83.3	105
	1.8·10 ³	11.2	9.9·10 ⁻³	8.4	3.0·10 ⁻²	25.4	1.94·10 ¹⁰	32.9	1.9·10 ⁻⁹	1.0·10 ⁻¹	1.9·10 ⁻²	31.1	82.5	105
	3.6·10 ³	12.6	1.4·10 ⁻²	8.9	3.5·10 ⁻²	25.4	1.55·10 ¹⁰	29.4	1.4·10 ⁻⁹	9.7·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²	37.6	83.2	110
	1.08·10 ⁴	15.1	2.3·10 ⁻²	9.7	4.5·10 ⁻²	25.6	1.09·10 ¹⁰	24.6	7.6·10 ⁻¹⁰	9.0·10 ⁻²	2.6·10 ⁻²	50.3	86.8	100
240	6.0·10 ²	11.3	1.8·10 ⁻²	8.4	4.3·10 ⁻²	30.2	2.12·10 ¹⁰	34.4	6.4·10 ⁻⁹	1.0·10 ⁻¹	2.3·10 ⁻²	50.6	92.3	103
	1.8·10 ³	13.5	2.9·10 ⁻²	9.2	5.5·10 ⁻²	30.2	1.49·10 ¹⁰	28.8	3.6·10 ⁻⁹	9.4·10 ⁻²	2.7·10 ⁻²	67.8	95.1	85
	3.6·10 ³	15.2	3.8·10 ⁻²	9.7	6.3·10 ⁻²	30.1	1.19·10 ¹⁰	25.7	2.5·10 ⁻⁹	9.0·10 ⁻²	3.0·10 ⁻²	81.2	98.4	107
	1.08·10 ⁴	18.2	5.6·10 ⁻²	10.6	7.9·10 ⁻²	29.8	8.29·10 ⁹	21.5	1.4·10 ⁻⁹	8.3·10 ⁻²	3.5·10 ⁻²	107.0	106.6	105
300	6.0·10 ²	10.6	1.1·10 ⁻¹	9.7	1.4·10 ⁻¹	44.8	1.36·10 ¹⁰	27.5	1.7·10 ⁻⁸	8.9·10 ⁻²	4.0·10 ⁻²	63.3	128.0	110
	1.8·10 ³	15.4	1.5·10 ⁻¹	10.6	1.8·10 ⁻¹	44.4	9.51·10 ⁹	23.0	9.5·10 ⁻⁹	8.3·10 ⁻²	4.7·10 ⁻²	84.4	140.3	110
	3.6·10 ³	18.6	1.9·10 ⁻¹	11.3	2.0·10 ⁻¹	43.9	7.57·10 ⁹	20.5	6.5·10 ⁻⁹	7.9·10 ⁻²	5.1·10 ⁻²	101.0	150.7	155
	1.08·10 ⁴	22.7	2.3·10 ⁻¹	12.3	2.5·10 ⁻¹	42.9	5.26·10 ⁹	17.1	3.5·10 ⁻⁹	7.3·10 ⁻²	5.8·10 ⁻²	133.0	172.4	150
320	6.0·10 ²	16.9	1.3·10 ⁻¹	10.1	1.6·10 ⁻¹	44.6	1.20·10 ¹⁰	25.8	2.3·10 ⁻⁸	8.6·10 ⁻²	4.7·10 ⁻²	0.0	138.7	130
	1.8·10 ³	20.3	1.8·10 ⁻¹	11.1	2.0·10 ⁻¹	44.0	8.35·10 ⁹	21.6	1.3·10 ⁻⁸	8.0·10 ⁻²	5.4·10 ⁻²	0.0	155.0	140
	3.6·10 ³	22.8	2.1·10 ⁻¹	11.8	2.2·10 ⁻¹	43.4	6.64·10 ⁹	19.2	8.5·10 ⁻⁹	7.6·10 ⁻²	5.8·10 ⁻²	0.0	168.5	160
	1.08·10 ⁴	27.3	2.4·10 ⁻¹	12.9	2.7·10 ⁻¹	42.2	4.62·10 ⁹	16.0	4.6·10 ⁻⁹	7.1·10 ⁻²	6.6·10 ⁻²	0.0	196.2	120
400	6.0·10 ²	23.0	2.2·10 ⁻¹	11.7	2.2·10 ⁻¹	43.2	7.73·10 ⁹	25.8	5.7·10 ⁻⁸	7.6·10 ⁻²	7.6·10 ⁻²	0.0	69.0	73
	1.8·10 ³	27.6	2.4·10 ⁻¹	12.8	2.6·10 ⁻¹	42.0	5.38·10 ⁹	21.6	3.1·10 ⁻⁸	7.0·10 ⁻²	8.6·10 ⁻²	0.0	64.3	80
	3.6·10 ³	31.0	2.5·10 ⁻¹	13.6	2.9·10 ⁻¹	41.3	4.27·10 ⁹	19.2	2.1·10 ⁻⁸	6.7·10 ⁻²	9.3·10 ⁻²	0.0	61.7	76
	1.08·10 ⁴	37.3	2.5·10 ⁻¹	14.9	3.4·10 ⁻¹	40.2	2.96·10 ⁹	16.0	1.1·10 ⁻⁸	6.2·10 ⁻²	1.0·10 ⁻¹	0.0	58.0	85

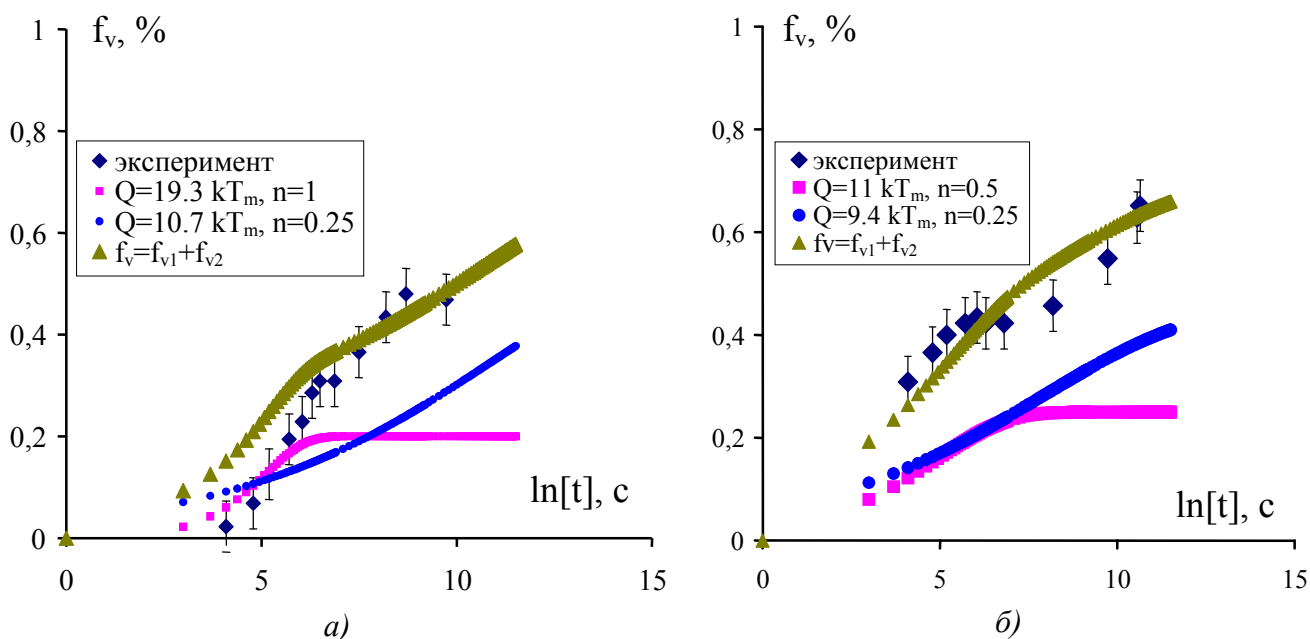


Рис. 4.4.4. Результаты численного моделирования зависимости объемной доли выделившихся частиц от времени изотермического отжига ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) для литого (а) и НМК (б) сплава

Здесь $\xi_3 \approx 0.96((1+\nu)\varepsilon C_{0d}/(1-\nu)\pi\alpha)^{1/4}(G\Omega/kT\beta_1)^{1/6}(\gamma_b/Gb)^{1/12}$ – численный коэффициент.

Численные значения и расшифровки обозначений основных параметров, используемых в выражениях (4.4.15)–(4.4.16), приведены в табл. 4.4.5.

Средний размер частиц в системе частиц двух размеров R_1 и R_2 при объемной доле частиц каждого типа f_v^I и f_v^{II} соответственно, можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$R(t) = [f_v^I / (f_v^I + f_v^{II})]R_1(t) + [f_v^{II} / (f_v^I + f_v^{II})]R_2(t). \quad (4.4.17)$$

В зависимости от температуры и времени отжига пропорции между первым и вторым слагаемыми в (4.4.17) могут меняться. Результаты расчетов размеров частиц по формулам (4.4.15)–(4.4.17) при известных (вычисленных ранее по данным измерения электросопротивления) значениях f_v^I и f_v^{II} приведены в табл. 4.4.3–4.4.5.

Рассмотрим более подробно вклад в упрочнение σ_i , связанный с дефектами, формирующимися при деформации или миграции границ через деформированную матрицу на распределенных в границах зерен дисперсных частицах второй фазы. Дефект, формирующийся при деформации на расположенной в границе зерна частице радиуса R , в первом приближении может быть описан как дисклинационная петля радиуса R и мощности $\omega(t)$. Мощность дисклинационной петли $\omega(t)$ растет пропорционально числу

дефектов, попадающих на границу. В случае, когда дефекты попадают на границы зерен вследствие внутризеренной деформации, осуществляющейся со скоростью $\dot{\epsilon}_v$, мощность дисклинационной петли на начальной стадии ее формирования может быть вычислена по формуле $\omega(t) = \psi \dot{\epsilon}_v t$, где ψ – численный параметр, $\dot{\epsilon}_v$ – скорость внутризеренной деформации.

В случае отсутствия деформации, при отжиге дислокации попадают на границы зерен вследствие миграционного движения границ через решетку, содержащую высокую плотность дислокаций. В этом случае мощность дисклинационной петли определяется выражением:

$$\omega(t) = \psi V_m \rho_v b t, \quad (4.4.18)$$

где V_m – скорость миграции границ зерен.

Поле напряжений вблизи границы, содержащей частицы, окруженные дисклинационными петлями, в первом приближении можно оценить, используя следующее выражение:

$$\sigma_i = \alpha_1 G \omega R / \lambda_*, \quad (4.4.19)$$

здесь α_1 – геометрический параметр.

Подставляя (4.4.18) в (4.4.19), получим:

$$\sigma_i = \alpha_1^1 G V_m \rho_v b R / \lambda_*. \quad (4.4.20)$$

Как видно из (4.4.20), для того, чтобы точно вычислить дополнительный вклад в упрочение σ_i , необходимо определить скорость миграции границы V_m . Это довольно сложная задача, поскольку и дислокации, и частицы второй фазы, «попавшие» в мигрирующую границу, оказывают существенное влияние на процесс ее движения. В простейшем случае, когда тормозящие силы велики, и мигрирующая граница не может «сойти» с частиц, препятствующих ее движению, она увлекает за собой встречающиеся на ее пути частицы и мигрирует вместе с ними. В этом случае скорость миграции определяется интенсивностью диффузионного массопереноса «вокруг частиц»

$$V_m = \frac{0.18 D_b}{R^4 n_B} \frac{G \Omega}{kT} \frac{\gamma_b}{Gb} \frac{b}{d},$$

где n_B – относительное число частиц в плоскости границы.

Подставляя в формулу для скорости миграции V_m вместо величины n_B выражение $1/\lambda_*^2$, получим следующее выражение:

$$V_m = \frac{0.18D_b \lambda_*^2}{R^4} \frac{G\Omega}{kT} \frac{\gamma_b}{Gb} \frac{b}{d}. \quad (4.4.21)$$

По мере миграции и накопления дефектов на границах зерен растет мощность дисклинационной петли $\omega(t)$, увеличивается и связанная с этим дефектом упругая энергия. При определенной критической мощности ω^* избыточная энергия петли становится так высока, что границе зерна становится энергетически выгодно «освободиться» от источника этой энергии. Выигрыш энергии, связанный с уменьшением радиуса дисклинационной петли, создает дополнительную движущую силу миграции границы. Условия торможения Зинера нарушаются, и граница начинает мигрировать, покидая частицы с образовавшимися на них дефектами.

Таким образом, при большой мощности дисклинационной петли, превышающей критическое значение ω^* ($\omega \geq \omega^* = \sqrt{4\pi(1-\nu)\gamma_b b / (GbR)}$) границы начинают быстро мигрировать, петли на частицах «исчезают», и величина дополнительного вклада в упрочнение σ_i (4.4.20) становится равной нулю ($\sigma_i=0$).

В свете этих представлений существенную немонотонность зависимости $\sigma_i(t, T)$ от температуры можно объяснить следующим образом. При низких температурах ($T \sim 240^\circ \text{C}$) скорость миграции границ зерен V_m невысока, и мощность дефектов на распределенных в границах частицах второй фазы незначительна. В этих условиях дополнительный вклад в упрочнение σ_i невелик, и величина σ_0 (см. (4.4.11)) зависит главным образом от вкладов дислокаций $\sigma(\rho_v)$ и дисперсных частиц $\sigma(R)$. При повышении температуры (до $T \sim 300^\circ \text{C}$) миграция ускоряется, поток дислокаций в границу возрастает. Это вызывает увеличение мощности дисклинационных петель $\omega(t)$ на частицах, и в соответствии с (4.4.20), рост σ_i . При высоких температурах ($T \sim 400^\circ \text{C}$) интенсивная миграция границ зерен приводит к стремительному росту $\omega(t)$, которая быстро достигает значения ω^* . В этом случае быстро мигрирующая граница «освобождается» от дефектов, и дополнительный вклад в упрочнение σ_i исчезает. В табл. 4.4.6 приведены результаты численного моделирования величины $\sigma_i(t, T)$.

Теоретические значения $\sigma^T_0(t, T)$, полученные суммированием всех рассмотренных выше вкладов по формуле (4.4.11) при характерных значениях параметров, указанных в табл. 4.4.5, и экспериментальные значения $\sigma^3_0(t, T)$ в НМК сплаве представлены в табл. 4.4.6 и рис. 4.4.5.

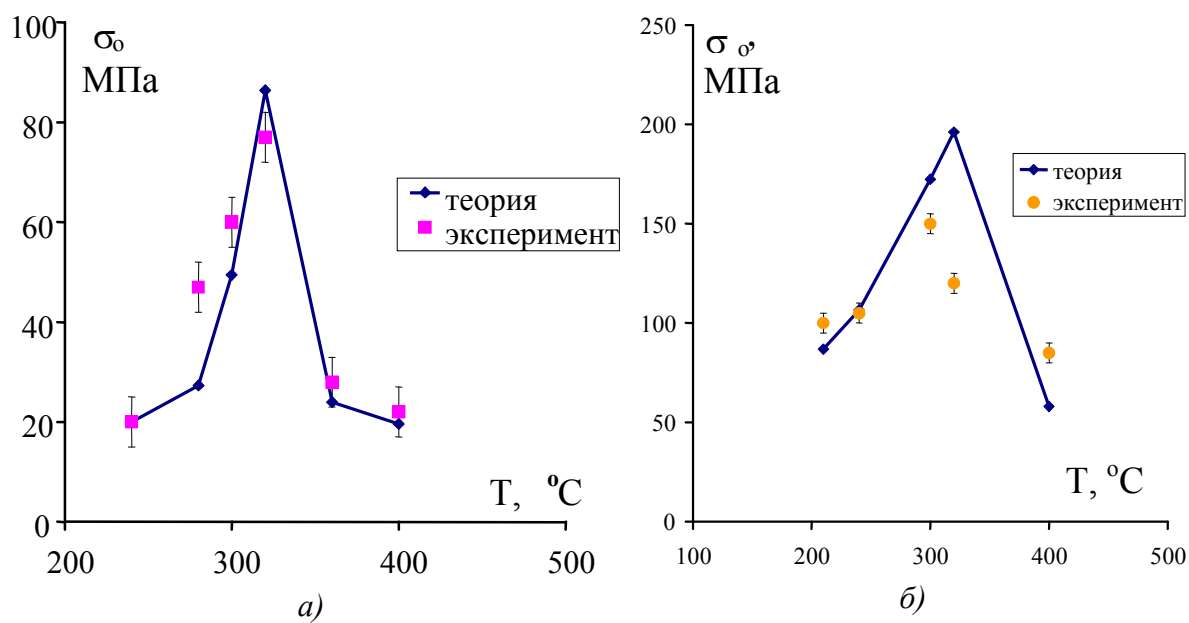


Рис. 4.4.5. Результаты численного моделирования зависимости предела макроупругости от температуры отжига ($t=180$ мин) для литого (а) и НМК (б) сплава

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОЗВРАТА И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НМК МЕТАЛЛАХ

5.1. Введение

Экспериментальные исследования НМК металлов, полученных методами ИПД и, в первую очередь, РКУП, позволили установить ряд особенностей в протекании процессов рекристаллизации в этих материалах.

Во-первых, это снижение температуры начала рекристаллизации (ТНР) на $0.1 \div 0.2 T_m$, по сравнению с обычными металлами. Необходимо отметить, 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. Аналогичные эффекты наблюдались в металлах, полученных методом кручения под квазигидростатическим давлением (ККГД) и прокаткой. Так, в частности, в НМК α -Fe наблюдалось замедление скорости рекристаллизации при увеличении степени деформации.

Во-вторых, это необычный характер роста зерен в НМК металлах при их отжиге. Экспериментальные исследования показали, что процесс рекристаллизации в НМК меди имеет двухстадийный характер. На первой стадии, при температурах близких к ТНР, наблюдается аномальный рост зерен: на фоне стабильной НМК матрицы с размером зерна ~ 0.2 мкм начинают расти отдельные зерна достигающие размера $\sim 1 \div 5$ мкм, на порядок превышающего средний размер зерен матрицы. 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.

Такие особенности протекания процесса рекристаллизации в НМК металлах, полученных методами ИПД, не могут быть описаны в рамках традиционных моделей, и для их объяснения необходимы новые подходы, учитывающие специфику структуры нано- и микрокристаллических металлов, полученных методом РКУП.

Перейдем к описанию результатов экспериментальных исследований термической стабильности структуры НМК-РКУП металлов и моделей, проясняющих картину рекристаллизации в микрокристаллических металлах.

5.2. Феноменология процесса рекристаллизации НМК металлов

На рис. 5.2.1 приведены изображения структуры НМК меди в состоянии после РКУП с различной степенью деформации (число циклов РКУП $N=4, 8, 12$ и 16 при комнатной температуре). Из представленных рисунков видно, что 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.

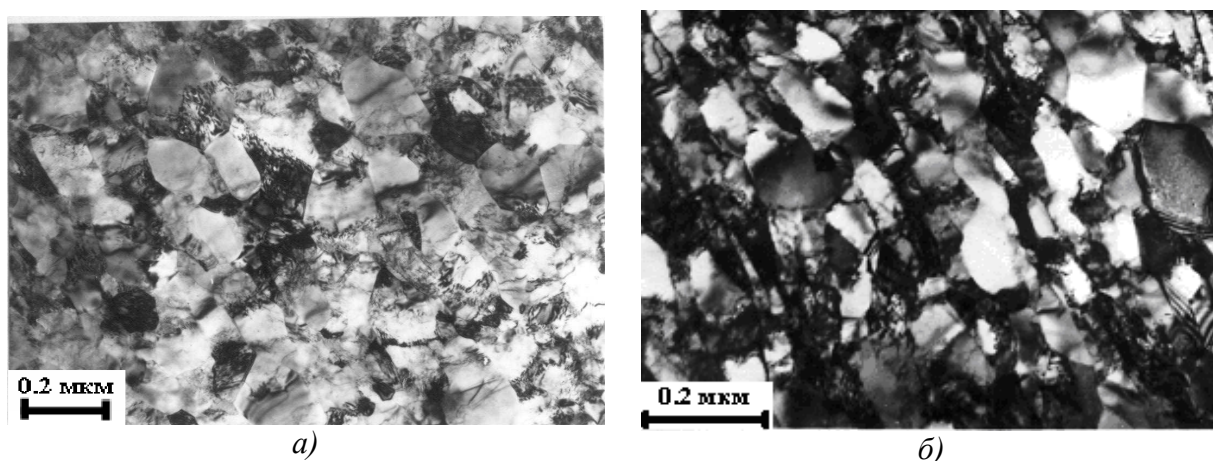


Рис. 5.2.1. Структура НМК меди М1 (а) и никеля НП-1 (б) в состоянии после РКУП с различной степенью деформации (числом циклов РКУП): а) $N=16$; б) $N=8$

На рис. 5.2.2 представлены экспериментальные зависимости среднего размера зерна от времени и температуры отжига НМК меди, подвергнутой различной деформации. На рис. 5.2.2а, в представлены зависимости среднего размера зерна от времени и температуры отжига НМК меди, подвергнутой 12 циклам РКУП, на рис. 5.2.2б, г – аналогичные зависимости после 16 циклов.

Из рис. 5.2.2а, 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. 5.2.1 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. 5.2.2 приведены значения температур начала (T_1) и окончания (T_2) процесса рекристаллизации в НМК меди, подвергнутой различной деформации.

Таблица 5.2.1. 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	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 5.2.2. Характерные температуры T_1 и T_2 для НМК меди, подвергнутой различной степени РКУ-деформации, при 1-часовых отжигах

Деформация		N=4	N=8	N=12	N=16
Температура	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

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 составляет 1.5 мкм.

График зависимости среднего размера фрагмента в НМК никеле (N=8) от температуры при различных скоростях нагрева V_n приведен на рис. 5.2.3. 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. 5.2.3 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 – 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 – $1.4 \cdot 10^{-4}$ см/с.

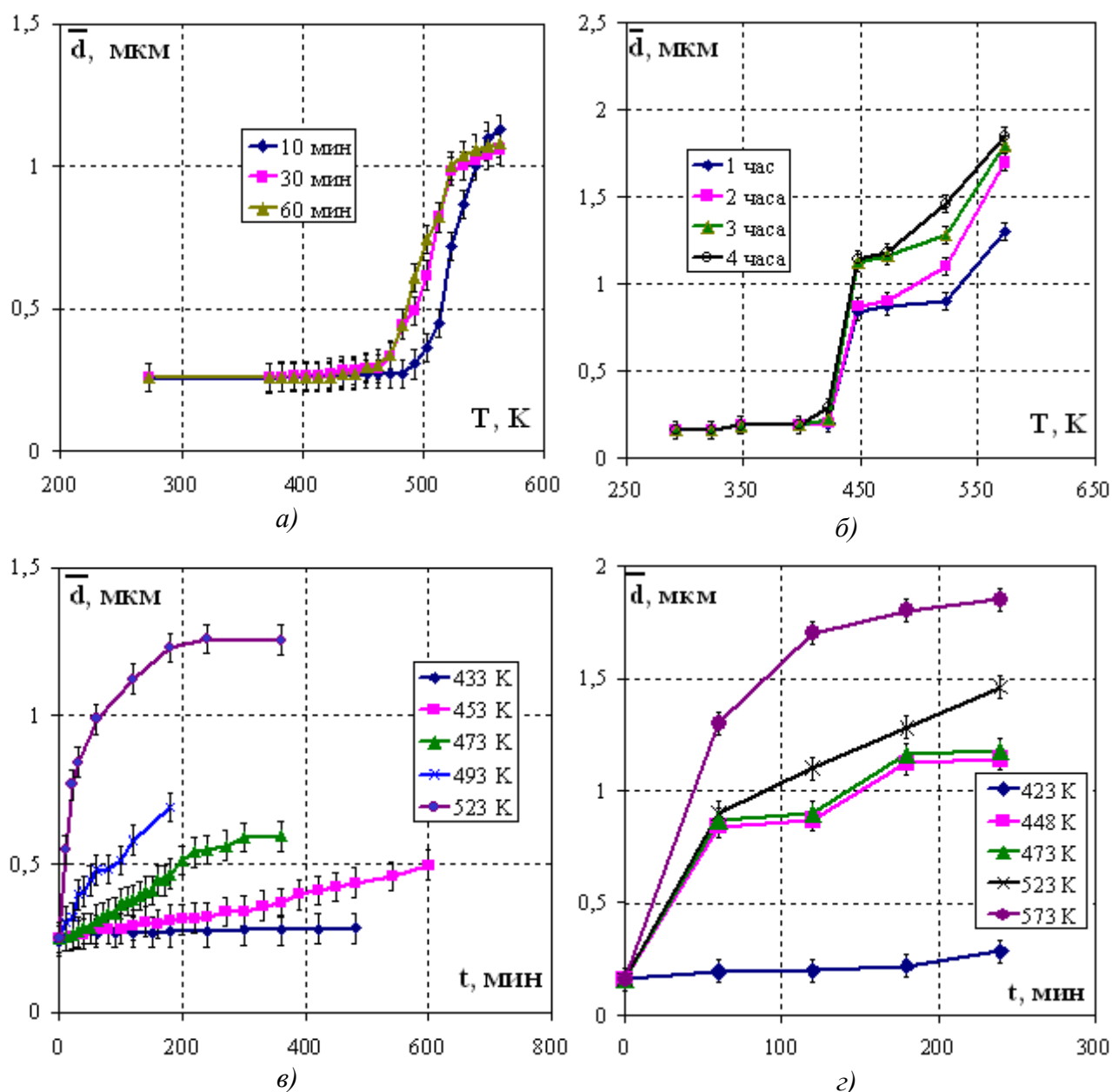


Рис. 5.2.2. Зависимости среднего размера зерна от температуры (а, б) и времени (в, г) изотермического отжига НМК меди М1, подвергнутой 12 (а, в) и 16 (б, г) циклам РКУ-прессования

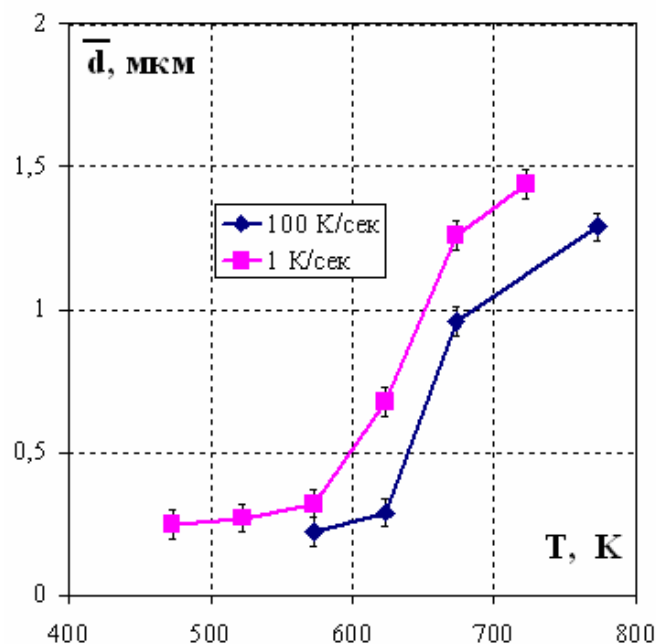


Рис. 5.2.3. Зависимость среднего размера фрагмента НМК никеля ($N=8$) от температуры при различных скоростях нагрева

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 ($N=12$ и 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. 5.2.4 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 порядка 80 %.

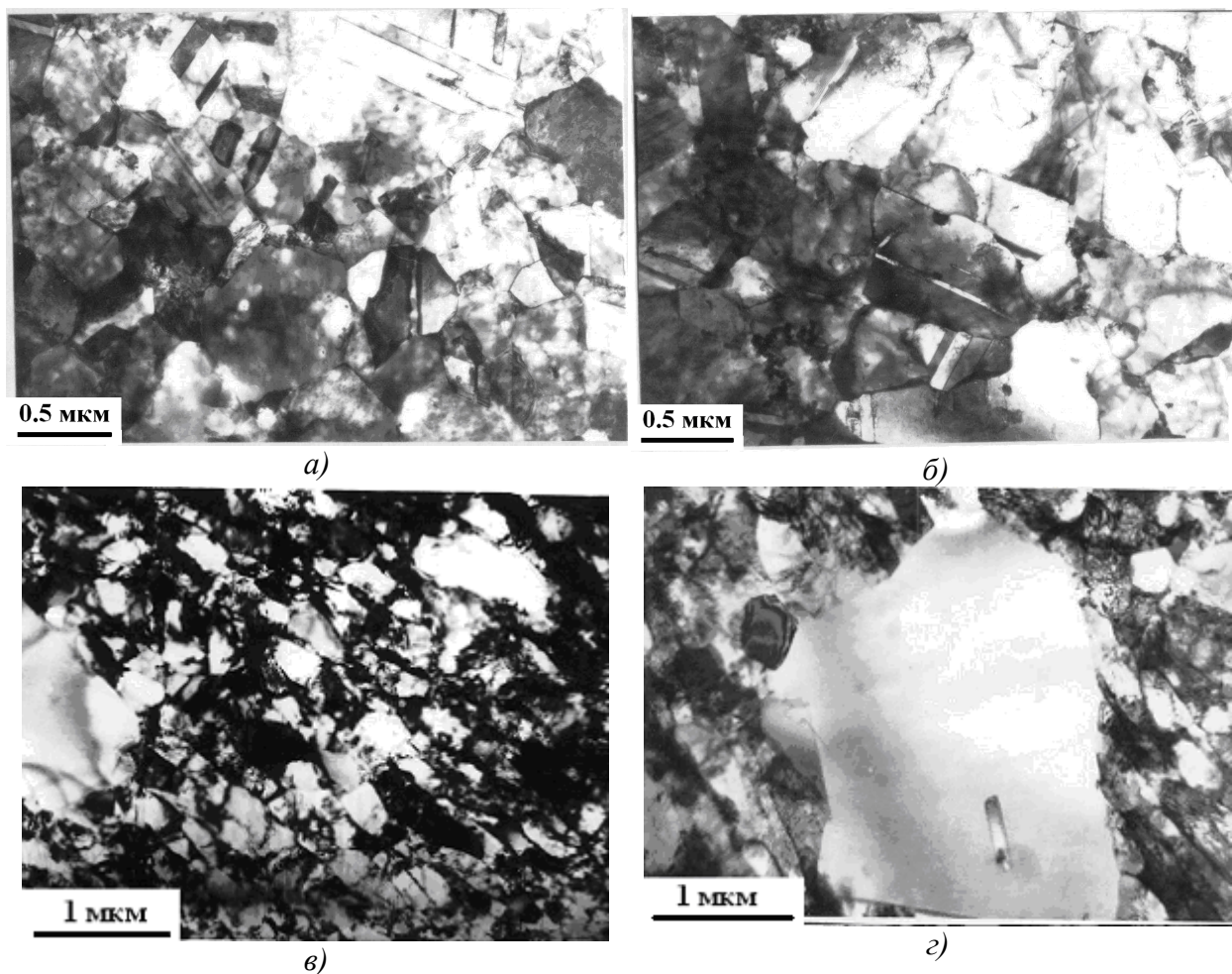


Рис. 5.2.4. Микроструктура НМК меди (N=16) (а, б) после 1-часового отжига: а) 412 К, б) 523 К и микроструктура НМК никеля (в, г) (N=8) после 1-часового отжига: в) 548 К, г) 623 К

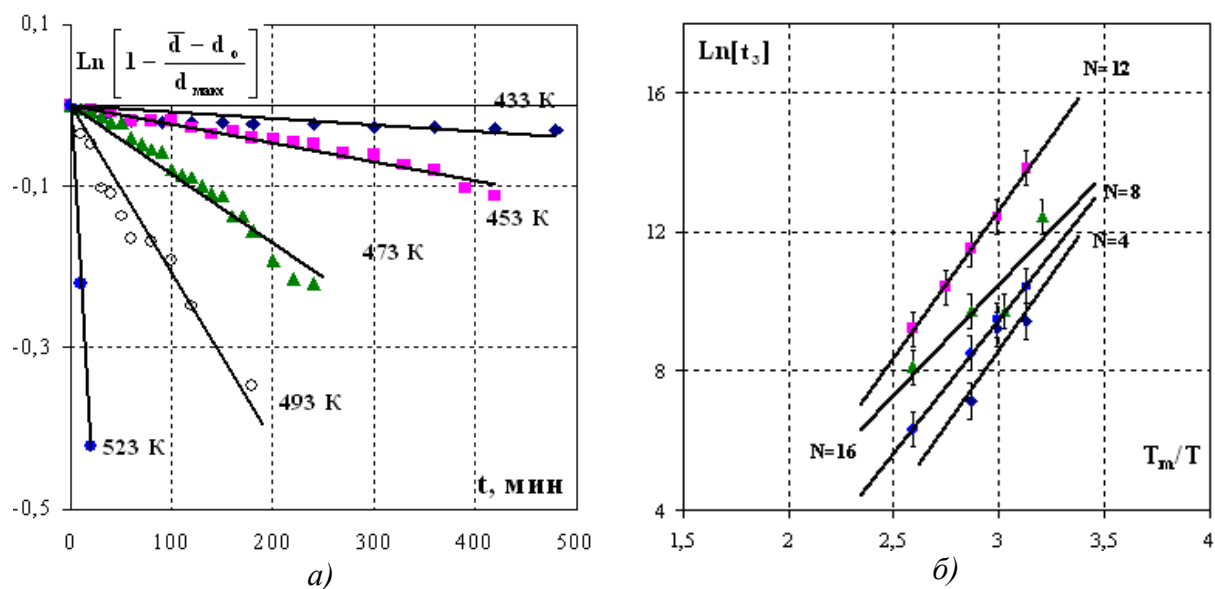


Рис. 5.2.5. Зависимость среднего размера зерна от времени отжига НМК меди М1 (N=12) в полулогарифмических координатах на второй стадии отжига (а) и зависимости параметра t_3 от температуры отжига НМК меди М1, подвергнутой 4, 8, 12 и 16 циклам РКУП (б)

Зависимость температуры начала рекристаллизации от времени отжига

Перейдем теперь к обобщению описанных выше результатов.

Анализ температурных зависимостей среднего размера зерна для НМК меди ($N=8$ – табл.5.2.3, $N=12$ и $N=16$ – рис. 5.2.2) 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. 5.2.2). 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. 5.2.2). 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 с 523 до 473 К.

Из представленных в табл. 5.2.3 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 одночасовых отжигов) и $0.27 \div 0.28$ и $0.31 \div 0.32$ (для пятичасовых отжигов), соответственно.

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 данных показывает, что зависимость среднего размера зерна от времени имеет экспоненциальный характер:

$$\bar{d}(t) = d_0 + d_{\text{макс}} [1 - \exp(-t/t_3)], \quad (5.2.1)$$

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, характеризуемые углом наклона $\sim 1/t_3$. На рис. 5.2.5а представлены данные зависимости для НМК меди ($N=12$). Значения параметра t_3 для различных температур отжига НМК меди ($N=12, 16$) приведены в табл. 5.2.3. На рис. 5.2.5б представлены соответствующие температурные зависимости параметра t_3 в координатах $\ln[t_3] - T_m/T$ для НМК Cu, подвергнутой различной РКУ-деформации. Поскольку они хорошо аппроксимируются прямыми линиями, связь t_3 и T можно представить в виде

$$t_3 = t_3^0 \exp(Q_1/kT), \quad (5.2.2)$$

где t_3^0 – предэкспоненциальная константа процесса, Q_1 – энергия активации аномального роста. Из данных на рис. 5.2.5 данных 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 ± 0.5 кТ_м). При увеличении числа циклов до 16 наблюдается уменьшение энергии активации Q_1 до 6.4 ± 0.5 кТ_м.

Таблица 5.2.3. Экспериментальные и теоретические значения характерного времени t_3 при различных температурах отжига НМК меди, подвергнутой различной степени РКУ-деформации

Т _{отж} , К	эксперимент	теоретические расчеты	
	$t_3^{\text{эксп}}$, с	$t_3^{\text{теор(макс)}}$, с	$t_3^{\text{теор(мин)}}$, с
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	$3.3 \cdot 10^3$	$5.8 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^0$

5.3. Теория процесса рекристаллизации в НМК металлах

5.3.1. Модель зародыша рекристаллизации

Как известно, 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 сформировавшихся 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 ε в настоящее время 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 $\chi(\varepsilon)$ для всех материалов имеет вид, показанный на рис. 5.3.1. Выделим на этом рисунке 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.

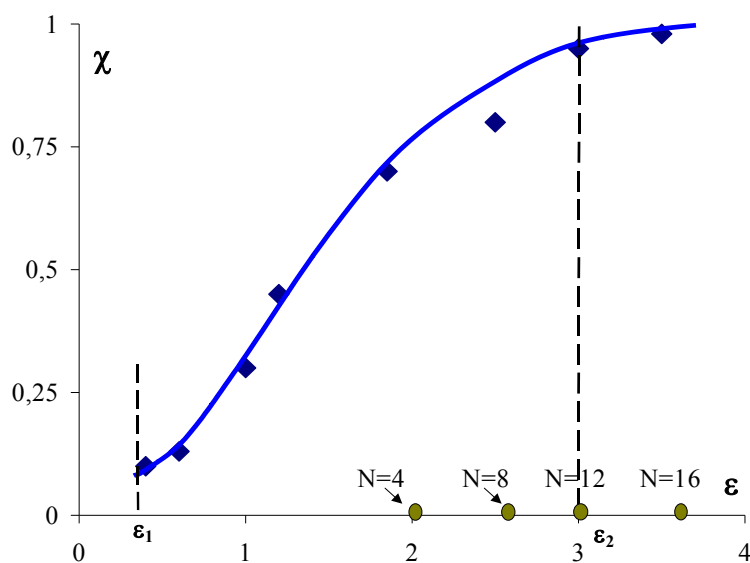


Рис. 5.3.1. Зависимость доли (χ) охваченного фрагментацией объема от истинной логарифмической деформации ε (◆) и предполагаемая зависимость относительного числа зародышей рекристаллизации от деформации $N(\varepsilon)$ (—). На оси ε показаны точки, соответствующие 4, 8, 12 и 16 циклам РКУ деформации, а также критические деформации ε_1 и ε_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, то почему миграционное движение его границ не начинается сразу? 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.

Как было показано в главе 2, в процессе взаимодействия внутризеренного 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 (ρ_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 п. 2.4.

5.3.2. Модель расчета температуры 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_0 до w^* контролируется диффузией в неравновесных границах зародыша рекристаллизации.

Кинетические уравнения, описывающие изменение плотности дефектов в границах описаны выше (см. (2.4.8)–(2.4.10)).

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

$$M^{-1} = M_b^{-1} + M_\omega^{-1} + M_\rho^{-1}. \quad (5.3.1)$$

Таблица 5.3.1. Значения параметров, используемых при расчетах

Параметр	Обозн.	Величина				
		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 ($10^{15} \cdot \text{м}^3/\text{с}$)	δD_{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	δ	2b				
Атомный объем ($\text{м}^3 \cdot 10^{29}$)	Ω	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	ω_0	$2 \cdot 10^{-2}$				
Критическая мощность стыковых дисклинаций	ω^*	10^{-3}				
Относительный свободный объем	α	0.35				
Критический свободный объем	α^*	0.5				
Избыточный свободный объем границы	$\Delta\alpha$	0.02; 0.1				
Удельная теплота плавления Плотность	λ ρ	$\lambda \rho b^3 = 1.5 kT_m$				
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	γ_0	$\gamma_0 b^2 = 1.4 kT_m$				
Численные параметры	A_0	10.0				
	C_1	50.0				

здесь M_b – подвижность границ зерен, не содержащих дефекты, M_ω – подвижность дисклиний, возникающих в стыках зерен в результате сложения дополнительных разворотов границ, обусловленных сидячими компонентами делокализованных дислокаций, M_p – подвижность дислокаций ориентационного несоответствия:

$$M_b = D_b^* \delta b / (kT), \quad M_\omega = M_b (b/\bar{d})^2 / \omega^2, \quad M_p = M_b (\rho_b \Delta b)^{-1} b / \bar{d} \quad (5.3.2)$$

где ω – мощность дисклинационного диполя, $\bar{d}$ – средний размер зерна.

Сравнивая выражения для подвижностей нетрудно убедиться, что наименьшей подвижностью обладают стыковые дисклинии (M_ω) 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. Приравнявая M_b и M_ω , получим $\omega^* \sim b/\bar{d}$.

Кинетика снижения мощности стыковых дисклиний описывается выражением (2.4.10). Интегрируя это выражение, получим зависимость $\omega(t)$ в виде

$$\omega(t) = \omega_0 \exp(-t/t_3), \quad (5.3.3)$$

где ω_0 – исходная мощность стыковых дисклиний (до начала нагрева), зависящая от величины предварительной деформации.

Приравнявая значения ω^* и $\omega(t)$ и подставляя выражение (2.4.13) для t_3 , определим время t_R , после истечения которого граница может начать мигрировать:

$$t_R = t_3 \ln \left(\frac{\omega_0}{\omega^*} \right) = \left[\frac{G\Omega}{kT} \frac{\delta D_{b0}^* \exp(-Q_b^*/kT)}{d_*^3} \frac{1}{A_o} \right]^{-1} \ln \left(\frac{\omega_0}{\omega^*} \right). \quad (5.3.4)$$

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 (5.3.4) нетрудно определить температуру начала рекристаллизации:

$$T_1 = Q_b^* / k \ln \left(\frac{D_{b0} \delta}{d_*^3} \frac{G\Omega}{kT} \frac{t^*}{A_o} \ln \frac{\omega_0}{\omega^*} \right). \quad (5.3.5)$$

Таблица 5.3.2. Экспериментальные и теоретические значения температуры начала рекристаллизации в НМК металлах

Металл	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	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	РКУП (293 К, N=4)	отжиг 1 ч.	383 К	0.282	0.20	0.20	0.232	0.324
Cu M1	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	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	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
α -Fe	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	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	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

α -Fe	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	РКУП (293 К, N=16)	отжиг 1 ч	423 К	0.312	0.16	0.48	0.225	0.317
Cu M1	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	РКУП (293 К)	отжиг 1 ч	473 К	0.274	0.26	0.78	0.307	0.417

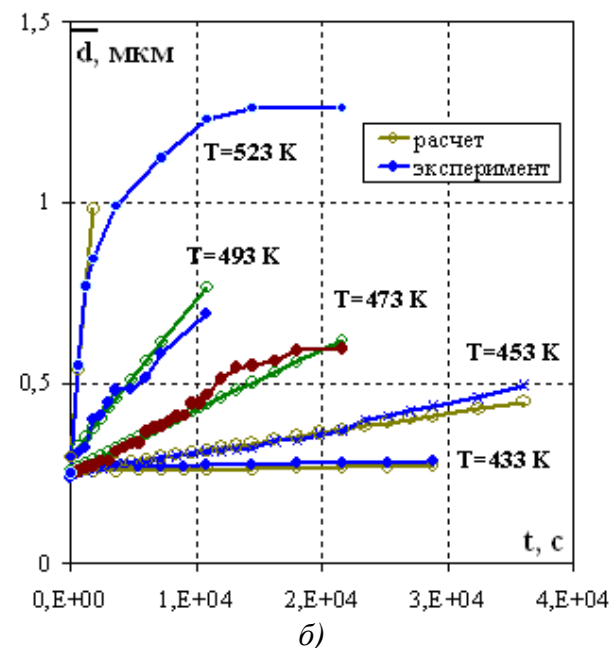
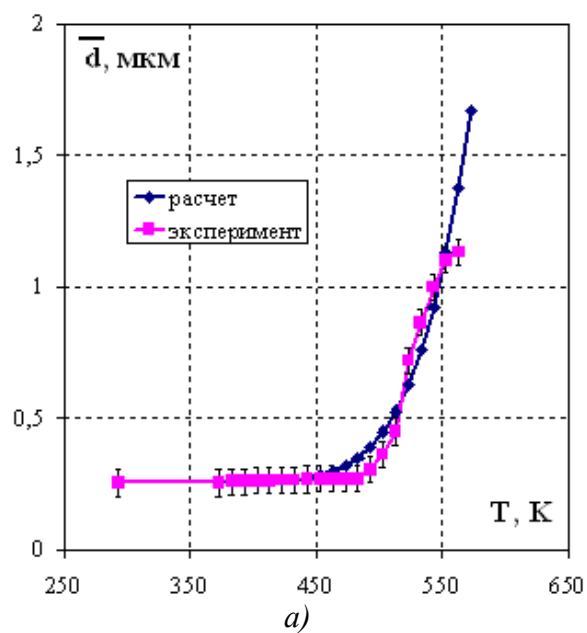


Рис. 5.3.2. Результаты численного моделирования процесса аномального роста в НМК меди M1 (N=12): а) экспериментальная и расчетная зависимость среднего размера зерна от температуры 10-минутного отжига; б) экспериментальные и расчетные зависимости среднего размера зерна от времени изотермического отжига при различных температурах

5.3.3. Модель аномального роста зерен

В качестве исходного пункта при построении модели обратим внимание на 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:

$$\bar{d} = f d_0 + (1 - f) d_{\text{макс}}, \quad (5.3.6)$$

где f – объемная доля мелких зерен в структуре. Из (5.3.6) 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 (5.3.6), нетрудно определить критическую объемную долю зерен f^* , при которой второе слагаемое начинает играть доминирующую роль:

$$f^* = d_{\text{макс}} / (d_0 + d_{\text{макс}}). \quad (5.3.7)$$

При $f > f^*$ выполняется равенство $\bar{d} \sim f d_0$; при $f < f^*$ 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 $d_{\text{макс}} > d_0$ ($d_{\text{макс}} \approx 10 d_0$). В этом случае, в соответствии с (5.3.7), уже при $f < 0.8$ определяющую роль в поведении величины $\bar{d}(t)$ будет играть второе слагаемое и выражение для среднего размера зерна материала (5.3.6) примет вид

$$\bar{d} = (1 - f) d_{\text{макс}}. \quad (5.3.8)$$

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

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 в НМК материалах. Как было показано выше, миграция границ в НМК металлах при достижении необходимой температуры не может начаться немедленно, поскольку 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 ряде работ было показано, что основным типом дефектов, препятствующих движению границ зерен, являются стыковые дисклинации. Кинетика снижения мощности этих дефектов при изотермическом отжиге определяется выражением (2.4.10). При уменьшении мощности стыковой дисклинации от начального значения ω_0 до величины $\omega^* = b/\bar{d}$ она перестает влиять на подвижность границ, и граница приобретает способность мигрировать.

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 по-разному: с разной скоростью, за разное время. Разброс значений t_3 на разных границах обусловлен разбросом значений ω_0 , D_b^* , d_0 , а также разбросом ω^* . 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 настоящего пособия. 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 ω_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. (5.3.3)), 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

$$f(t) = f_0 \exp(-t/t_3), \quad (5.3.9)$$

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 (2.4.10).

Скорость роста зерен в нано- и микрокристаллических металлах

Проведенный 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

$$\bar{d} \approx f d_0, \quad \dot{\bar{d}} \approx \dot{f} d_0 + \dot{d}_0 f. \quad (5.3.10)$$

В этом случае зависимость $\bar{d}(t)$ может носить достаточно сложный характер, поскольку $f(t)$ – экспоненциально убывающая функция времени (см. (5.3.9)), 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:

$$\bar{d} = (1 - f) d_{\text{макс}}. \quad (5.3.11)$$

Подставляя в (5.3.10) выражение (5.3.9), получим

$$\bar{d} = d_{\text{макс}} (1 - \exp(-t/t_3)). \quad (5.3.12)$$

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:

$$\dot{\bar{d}} = (d_{\text{макс}}/t_3) \exp(-t/t_3). \quad (5.3.13)$$

Подставляя в (5.3.13) выражение (3.2.2), перепишем его в виде:

$$\dot{\bar{d}} \approx d_{\text{макс}} \left[\frac{D_b^*}{A_0} \frac{G\Omega}{kT} \frac{\delta}{d_0^3} \right] \exp(-t/t_3). \quad (5.3.14)$$

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.

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: $\rho_v = 10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Результатом такого поглощения является, с одной стороны, изменение свободного объема границ зерен и повышение их диффузионной проницаемости и, с другой стороны, новое накопление в границах зерен дислокаций ориентационного несоответствия 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. главу 2).

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 ρ_v , определяется выражением

$$\dot{\omega} = \xi \rho_v^* V_m b - \omega / t_3. \quad (5.3.15)$$

Здесь ξ – коэффициент, характеризует долю вектора Бюргерса, преобразующуюся в нормальные компоненты ДОН; ρ_v^* – плотность решеточных дислокаций одного знака, попадание которых в границу приводит к изменению ее разориентировки (величина ρ_v^* составляет небольшую долю от полной плотности дислокаций $\rho_v^* \approx \phi \rho_v$, $\phi \cong 10^{-2}$).

Из (5.3.15) с учетом (3.2.2) получим выражение для стационарной мощности дисклиний:

$$\omega^{st} = A_0 \xi (\phi \rho_v b^2) (\gamma_b / Gb) (\bar{d}/b)^2. \quad (5.3.16)$$

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

$$d_{\text{макс}}/b = [\xi A_0 \phi \rho_v b^2 \gamma_b / (Gb)]^{-1/3}. \quad (5.3.17)$$

Конечно, в процессе миграции и «переваривания» границами зерен дислокаций происходит интенсивное уменьшение их плотности. Величина ρ_v после рекристаллизации (при увеличении $\bar{d}$ от 0.2 до 1 мкм) снижается более чем на 2 порядка от 10^{10} до 10^8 см^{-2} . Такое изменение ρ_v , в соответствии с (5.3.17), приводит к увеличению $d_{\text{макс}}$ в $10^{2/3} \approx 5$ раз: от $d_0 = 0.2 \text{ мкм}$ до $d_{\text{макс}} \approx 1 \text{ мкм}$.

5.4. Обсуждение и анализ результатов

5.4.1. Влияние степени предварительной деформации

Внесенные при деформации в границы зародышей дефекты оказывают двойственное влияние на ТНР. С одной стороны, 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. (5.3.5)), 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 ρ_b от $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ до 10^6 см^{-1}) приводит к уменьшению величины Q_b^* от 9.1 до 5.2 кТ_м и ТНР от 0.45 до 0.23 Т_м (при $d^* = 0.1 \text{ мкм}$), что хорошо соответствует экспериментальным данным.

(Аналогичное влияние изменения диффузионных свойств оказывает и на скорость процесса аномального роста зерен. Согласно (5.3.14), увеличение коэффициента зернограницной диффузии D_b^* будет приводить к увеличению «эффективной» скорости миграции $\dot{\bar{d}}$).

С другой стороны, внесенные дефекты влияют на начальную мощность дисклинационного диполя ω_0 : чем больше плотность дефектов, тем выше ω_0 . Увеличение

начальной мощности диполя ω_0 в соответствии с (5.3.4) ведет к увеличению времени инкубационного периода t_R и уменьшению ТНР (см. (5.3.5)). (В силу двойной логарифмической зависимости ТНР от ω_0 (см. (5.3.5)) влияние ω_0 на величину ТНР оказывается слабым).

Как видно из соотношения (5.3.5), важным параметром, влияющим на ТНР, оказывается масштаб диффузионного массопереноса d^* . Повышение d^* приводит к повышению ТНР: рост d^* от 0.1 до 1 мкм при энергии активации зернограницной 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 α -Fe.

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. 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, величина d^* в этом случае составляет $d^* \sim (2 \div 3)d_0$. Такое изменение величины d^* при $\varepsilon \geq \varepsilon_2$ может привести к повышению ТНР. При характерных значениях параметров, указанных в табл. 5.2.3, увеличение d^* от d_0 до $3d_0$ приводит к повышению ТНР для меди на $\sim 0.05 T_m$ ($\sim 60 \div 70$ K).

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 Q_b^* и ω^* . 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 (5.3.14) 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 α -Fe при увеличении степени предварительной деформации).

5.4.2. Влияние времени отжига и скорости нагрева

Как видно из выражения (5.3.5), температура начала рекристаллизации зависит от времени выдержки логарифмически: увеличение 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.

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 T_1 линейным соотношением $T^* = \eta T_1$, где параметр $\eta < 1$ зависит от реальной формы кривой $T_1(t^*)$. Тогда для оценки влияния скорости нагрева V_n в (5.3.5) 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. 5.3.1 параметрах приводит к увеличению ТНР на 0.15 T_m . (Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными для Cu, Ni, Fe и других металлов).

5.4.3. Сопоставление результатов моделирования с экспериментом

Для численных расчетов величин ТНР необходимо определить величину энергии активации зернограницной диффузии в неравновесных границах зерен (Q_b^*) и величину характерного масштаба d^* диффузионного массопереноса, зависящий от степени предварительной деформации. Остальные параметры для НМК металлов приведены в табл. 5.3.1.

Как уже отмечалось, 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. Для предварительных качественных оценок можно воспользоваться предельными значениями Q_b^* : в случае равновесной границы $Q_b^* \sim Q_b$, в случае границы, содержащей избыточную плотность дефектов, $Q_b^* \sim 0.6Q_b$. Проведем оценку значений ТНР для этих 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 (5.3.5) при Q_b^* и Q_b , соответственно.

Обсудим вопрос о величине d^* . Как уже отмечалось, при $\varepsilon < \varepsilon_2$ d^* соответствует среднему размеру фрагмента d_0 . При $\varepsilon \geq \varepsilon_2$ d^* составляет несколько размеров фрагментов $d^* \sim nd_0$, где n зависит от степени однородности деформации и других факторов и не может быть вычислена строго. Для дальнейших оценок примем $n=3$. Остается вопрос о деформации ε_2 , при которой происходит образование непрерывной сетки большеугловых границ зерен. В настоящее время ε_2 не поддается строгому расчету, для каждого материала и способа деформации она подбирается эмпирически.

Сопоставление результатов расчетов с экспериментом (табл. 5.3.2) показывает, что описанная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными по ТНР в НМК металлах, полученных методом РКУП.

Сопоставим выводы модели аномального роста зерен с экспериментом. Характерные времена t_3 при различных температурах отжига для Cu ($N=12, 16$), вычисленные на основе анализа экспериментальных данных, приведены в табл. 5.2.3. На основе анализа зависимости t_3 от температуры определены значения энергии активации процесса аномального роста. (НМК Cu: при $N=12$ $Q_b^* = (8.2 \pm 0.5) kT_m$, $N=16$ $Q_b^* = (6.4 \pm 0.5) kT_m$).

Для теоретической оценки 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 (2.4.13) при указанных в табл. 5.3.1 параметрах, приведены в табл. 5.2.3. Сравнивая их с экспериментальным значением $t_3^{\text{эксп}}$, нетрудно убедиться, что при всех рассмотренных температурах $t_3^{\text{эксп}}$ отвечает условию $t_3^{\text{теор(мин)}} < t_3^{\text{эксп}} < t_3^{\text{теор(макс)}}$.

Используя (5.3.12)–(5.3.14) 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 из табл. 5.3.1 представлены на рис. 5.3.2.

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 $Q_b^*(t, T)$, очевидно, позволит перейти и к точным оценкам.

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ НМК СПЛАВОВ

6.1. Влияние легирующих элементов на температуру рекристаллизации металлов

6.1.1. Введение

Как известно, небольшие добавки примеси оказывают существенное влияние на температуру рекристаллизации металлов. Зависимости температуры рекристаллизации T_r от концентрации примесей C , как правило, существенно немонокотонны; их вид определяется, в первую очередь, составом сплава.

На рис. 6.1.1 приведены экспериментальные зависимости температуры рекристаллизации от концентрации различных примесей в алюминии (при концентрациях вблизи предела растворимости в твердом алюминии). Как видно из рисунка, они имеют достаточно сложный характер. Можно выделить несколько основных типов зависимости $T_r(C)$ (рис. 6.1.1).

1. Трехстадийная зависимость с «плато» (рис. 6.1.1а) наблюдается в сплавах алюминия с марганцем и железом. Для этих примесей температура рекристаллизации алюминия в достаточно широком интервале изменения концентрации практически не меняется, т.е. на графике $T_r(C)$ имеет место специфическое «плато» температуры рекристаллизации.
2. Монокотонная зависимость – подъем (рис. 6.1.1б). Для алюминия с добавкой меди наблюдается монокотонный подъем температуры рекристаллизации ростом концентрации примеси.
3. Двухстадийная зависимость с максимумом (рис. 6.1.1в). Кривые для алюминия с добавками циркония, молибдена, ниобия, хрома, ванадия и титана имеют характерный колоколообразный вид: наблюдается подъем температуры рекристаллизации до некоторого максимума, а затем плавный спад.
4. Трехстадийная зависимость с двумя экстремумами (рис. 6.1.1г). Кривая для алюминия добавкой магния также имеет максимум, однако после спада на ней вновь наблюдается повышение температуры рекристаллизации.

Задача настоящего параграфа состоит в разработке теоретической модели зависимости $T_r(C)$ в области малых концентраций примесей. Такая модель должна содержать минимальное число исходных предположений и допускать объяснение с единых позиций всего указанного разнообразия зависимостей температуры рекристаллизации от концентрации примесей.

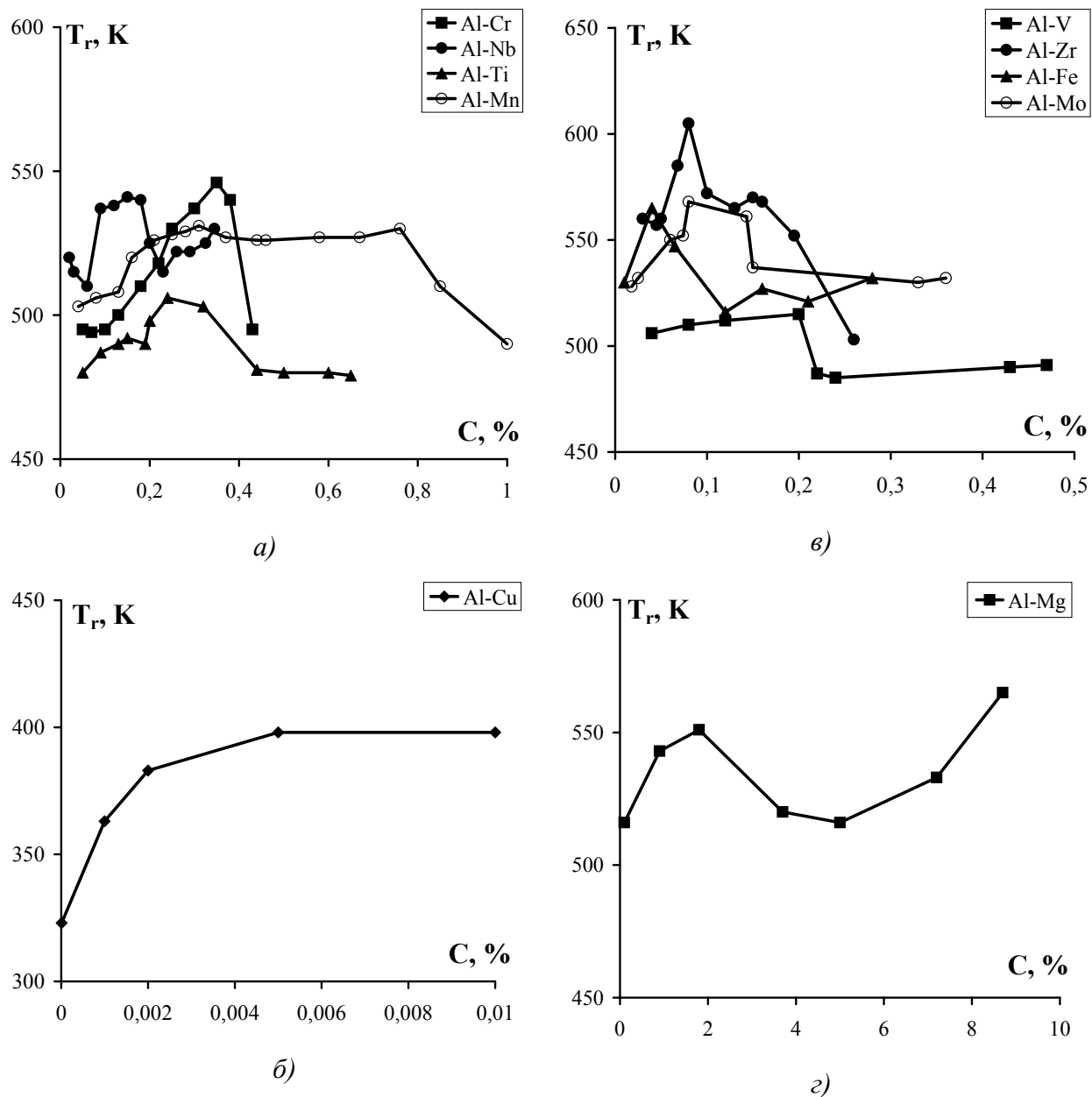


Рис. 6.1.1. Экспериментальные зависимости $T_r(C)$ для различных примесей
(комментарии см. в тексте)

6.1.2. Модель расчета температуры рекристаллизации в металлах с небольшими добавками легирующих элементов

В соответствии с представлениями, развитыми в работах Чувильдеева В.Н., образование зародышей рекристаллизации происходит в ходе предварительной деформации. Зародыш рекристаллизации представляет собой участок бездефектного материала, окруженный большеугловыми границами, содержащими внесенные

дислокации. За начало рекристаллизации принимается момент начала движения границ зародышей. В чистых металлах это движение начинается после окончания процессов возврата в границы, т.е. после «диффузионного ухода» дефектов, затрудняющих движение границы. (Начинающийся процесс миграции границ зародышей рекристаллизации приводит к укрупнению этих зародышей до размеров, которые могут быть зарегистрированы тем или иным экспериментальным (например, рентгеновским) методом. Экспериментально определяемая температура начала рекристаллизации относится именно к моменту появления первых зародышей «регистрируемого» размера.) Таким образом, теоретическое определение температуры начала рекристаллизации может быть сведено к описанию «начала» процесса миграции границ зародышей рекристаллизации.

Уравнение для скорости миграции границ (в том числе границ зародышей рекристаллизации), может быть представлено в виде

$$\dot{d} = MP, \quad (6.1.1)$$

где M – подвижность границ, P – эффективная движущая сила миграции.

Подвижность границ зависит от коэффициента зернограницной диффузии: $M \sim D_b(C, \rho_b)$, где $D_b(C, \rho_b)$ определяется концентрацией примеси C и плотностью дислокаций, внесенных в границу зерна ρ_b .

В рамках рассматриваемого подхода условие начала рекристаллизации может быть представлено в виде двух независимых условий.

1. Подвижность границ зародышей рекристаллизации должна быть достаточно велика. Предположим, что она близка к подвижности границы при нулевой плотности внесенных дислокаций (поскольку только при такой подвижности возможно быстрое движение границы):

$$M(D_b(C, \rho_b)) \approx M_b, \quad (6.1.2a)$$

где M_b – подвижность границы при нулевой плотности дефектов в ней ($\rho_b=0$).

2. Эффективная движущая сила миграции границ должна иметь неотрицательное значение

$$P \geq 0. \quad (6.1.2b)$$

Предположим, что движущей силой миграции границ является сила поверхностного натяжения P_γ :

$$P_\gamma = \gamma_b/d, \quad (6.1.3)$$

где γ_b – энергия границы, d – характерный размер зародыша рекристаллизации при данной температуре.

Предположим, что тормозящая сила при миграции границ зерен обусловлена, главным образом, силой торможения границ на дисперсных частицах второй фазы, называемой силой Зинера

$$P_z = f_v \frac{\gamma_b}{R}, \quad (6.1.4)$$

где f_v – объемная доля частиц второй фазы при данной температуре, R – характерный размер частицы второй фазы.

Уравнение скорости миграции границ зерен (6.1.1) при $P=P_\gamma - P_z$ имеет вид

$$\dot{d} = M_b D_b (C_b) \left(\frac{\gamma_b}{d} - f_v (C_b) \frac{\gamma_b}{R(C_b)} \right). \quad (6.1.5)$$

Подвижность границ зародышей M_b и влияние примесей на ее величину и, соответственно, на температуру рекристаллизации при постоянной движущей силе рекристаллизации, может быть определена. Остановимся здесь на анализе влияния примесей на величину эффективной движущей силы миграции границ зародышей рекристаллизации P .

В приближении $M=\text{const}$ расчет влияния примесей на миграцию границ зародышей рекристаллизации сводится к оценке их влияния на объемную долю и радиус частиц второй фазы.

Как видно из выражения (6.1.5), при $P_\gamma \leq P_z$ рост зерен (миграция границ) отсутствует: $\dot{d} \leq 0$. Дальнейшая миграция границы, содержащей частицу второй фазы, становится возможной только после того как частица, попавшая в границу зерна, вырастет до размеров, достаточных для «ухода» границы, т.е. таких, при которых движущая сила миграции окажется выше силы торможения (выполнится условие (6.1.2б)). Таким образом, уравнение для температуры начала рекристаллизации может быть получено из условия $P=0$:

$$\frac{1}{d} = \frac{f_v}{R}. \quad (6.1.6)$$

В рамках рассматриваемого подхода при построении модели влияния примесей на температуру рекристаллизации металлов T_r основной задачей оказывается определение связи концентрации и типа примеси с параметрами образующихся частиц второй фазы (их радиусом, объемной долей и характером распределения в структуре сплава).

Основными параметрами, влияющими на характер зависимости температуры рекристаллизации от концентрации примесей, в этом случае являются:

1. концентрация примеси,
2. коэффициент распределения примеси в матрице,
3. объемная доля и размеры выделяющихся частиц второй фазы.

Рассмотрим эти параметры.

1. Механизм влияния примесей на миграцию границ зародышей рекристаллизации зависит от численного значения концентрации примеси, а именно от соотношения количества примеси в сплаве и значения предельной растворимости данной примеси. При этом важно отметить, что концентрация примеси в границах зародышей (а впоследствии зерен) существенно отличается от концентрации примеси в объеме матрицы. В связи с этим оказывается важным выяснить значения четырех «пограничных» параметров, отвечающих за смену механизма влияния примеси на процесс рекристаллизации. Такими параметрами являются объемная концентрация примеси C_v , концентрация примеси в границах зерен C_b , предельная растворимость примеси в объеме матрицы при данной температуре C_{vp} и предельная растворимость примеси в границах зерен при данной температуре C_{bp} .

Если концентрация примеси выше равновесной концентрации растворимости при данной температуре (в объеме или границе зерна), необходимо учитывать возможность выделения избыточной примеси в виде частиц второй фазы (в объеме матрицы или на границах) и их дальнейшей коагуляции.

Если концентрация примеси ниже предела растворимости ее в объеме или границе зерна при данной температуре, очевидно, следует рассматривать взаимодействие отдельных атомов примеси с границами мигрирующих зародышей. Однако и в этом случае возможны процессы выделения частиц второй фазы в областях локального повышения концентрации. Например, такие области локального пересыщения могут возникать в границе или в узкой приграничной области. (В процессе миграции границы происходит «заметание» ею атомов примеси, распределенных в объеме зерна.) Вследствие этого концентрация примесей в отдельных областях металла может оказаться выше равновесной концентрации растворимости, и будет происходить выделение и последующий рост частиц второй фазы.

2. Как известно, параметром, определяющим характер взаимодействия примеси с границами зерен, является коэффициент распределения K_c , который равен отношению растворимости примеси в твердой фазе к растворимости ее в расплаве. Примеси,

имеющие коэффициент распределения меньше единицы, склонны сегрегировать на границах зерен. Вследствие такой сегрегации концентрация примеси в границах будет выше, чем в объеме сплава, и соответственно в границах могут раньше, чем в остальном материале, начаться процессы выделения и роста частиц второй фазы. Примеси с $K_c > 1$ распределяются в объеме зерна. При миграции граница может «толкать» атомы таких примесей «перед собой», создавая локальное пересыщение в объеме сплава вблизи границы. В областях такого пересыщения может происходить выделение и рост частиц второй фазы даже при объемных концентрациях примеси, меньших концентрации предельной растворимости.

3. Существенным оказывается количество (объемная доля) и размер выделяющихся частиц второй фазы (см. (6.1.4)). При незначительном пересыщении избыточная примесь выделяется в виде мелких частиц второй фазы примерно одинакового размера R . С увеличением концентрации примеси растет объемная доля частиц f_v , в соответствии с (6.1.4) увеличивается и сила торможения мигрирующих границ частицами второй фазы. Одновременно с выделением новых частиц может идти и процесс укрупнения ранее выделившихся частиц второй фазы за счет притока атомов «избыточной» примеси. Этот процесс увеличения R , в соответствии с (6.1.4), должен приводить к уменьшению величины тормозящей силы и облегчать миграцию границ зародышей рекристаллизации. Процессы выделения и роста частиц второй фазы являются конкурирующими, и характер зависимости температуры рекристаллизации от концентрации примеси в каждом конкретном случае определяется соотношением скоростей этих процессов. При значительном пересыщении возможно замедление и прекращение процесса выделения новых частиц второй фазы вследствие заполнения частицами всех имеющихся в границах и объеме сплава «центров выделения». В этом случае возможно параллельное протекание процессов роста частиц второй фазы и за счет «осаждения» избыточной примеси, и за счет растворения мелких частиц. Оба эти процесса, повышая R , в соответствии с (6.1.4) должны приводить к уменьшению величины силы торможения мигрирующей границы на частицах второй фазы.

Таким образом, механизм влияния примеси на температуру рекристаллизации металла определяется набором основных параметров: концентрацией примеси в объеме и в границах зерен матрицы (больше или меньше соответствующего предела растворимости при данной температуре), коэффициентом распределения K_c (больше или меньше единицы), объемной долей и размерами частиц второй фазы. Основные механизмы такого

влияния в зависимости от соотношения указанных параметров представлены в табл. 6.1.1 (а) и (б).

Рассмотрим более подробное описание представления о механизмах миграции границ зерен в матрице, содержащей различные примеси.

Таблица 6.1.1а. Модели процесса рекристаллизации в металле с примесями в зависимости от соотношения параметров концентрации и коэффициента распределения

№ модели	Условие на концентрацию	Механизм влияния примеси на температуру рекристаллизации
Коэффициент распределения $K_c < 1$		
1	$C_v < C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Примесь в твердом растворе в объеме и в границе зерна (теория свободного объема)
2	$C_v < C_{pv}$ $C_b > C_{pb}$	Примесь в твердом растворе в объеме зерна + + выделение частиц в границе зерна + рост
3	$C_v > C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Примесь в твердом растворе в границе зерна + + выделение частиц в объеме зерна + рост
4	$C_v > C_{pv}$ $C_b > C_{pb}$	Выделение частиц в границе зерна + в объеме + рост
Коэффициент распределения $K_c > 1$		
5	$C_v < C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Выделение частиц в приграничной области + рост
6	$C_v > C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Выделение частиц в объеме зерна + рост
7	$C_v > C_{pv}$ $C_b > C_{pb}$	Выделение частиц в границе зерна + в объеме + рост

Зависимость температуры рекристаллизации от концентрации примеси, имеющей $K_c > 1$

Модель 1. Рассмотрим сначала случай, когда концентрация примеси меньше равновесной концентрации растворимости при данной температуре ($C < C_p$), и примесь находится в твердом растворе. Примесь, имеющая коэффициент распределения в матрице $K_c > 1$, распределяется в объеме зерен. Мигрирующая граница, двигаясь, «подходит» к расположенным в объеме атомам примеси и далее должна «толкать» атом примеси перед собой, поскольку атом примеси, имеющий коэффициент распределения $K_c > 1$ не может

оказаться на границе. В результате в решетке вблизи границы при ее движении создается область повышенной концентрации примеси.

Таблица 6.1.16. Модели процесса рекристаллизации в металле с примесями (основные зависимости)

Примесь в твердом растворе в объеме и в границе зерна (теория свободного объема) (используется в моделях 1, 3)	$\frac{T_r}{T_m} = \frac{Q_b^* / kT_m}{\ln z},$ где $z = tD_{b0}^* U$, $U = \frac{\delta}{10 \ln(\omega_0 / \omega^*) d^3} \frac{G\Omega}{kT}$, $Q_b^* = A_1(\alpha^* / (\alpha + \Delta\alpha) - 1) + A_2(\{\alpha^* / (\alpha + \Delta\alpha)\}^{1/2} - 1) + Q_L.$ $D_{b0}^* = \varphi D_{L0} \exp\{[B_1(\alpha^* / (\alpha + \Delta\alpha) - 1) + B_2(\{\alpha^* / (\alpha + \Delta\alpha)\}^{1/2} - 1)] / k\}$ $\Delta\alpha(C_b) = \frac{\Delta V}{\Delta V_m} C_b = \frac{AC_v \exp(\Delta F / kT)}{1 + AC_v \exp(\Delta F / kT)}$
Выделение частиц - в границе зерна (зернограничная диффузия) (используется в моделях 2, 4, 7) - в приграничной области зерна и в объеме (диффузия по ядрам дислокаций) (используется в моделях 3, 5-7)	$f_v = f_{v0}(1 - \exp[-(t/t_0)^n])(1 - \exp[-(C - C_0)/C_m])$ $t_0 = \tau_0 \exp(Q/kT), n=1, C_0 \text{ и } C_m - \text{const.}$ $\tau_0 = \frac{\lambda_*^3}{\chi \delta D_{b0}}; \chi = \frac{1}{\ln(\lambda_*/2R)};$ $D_{b0} = 0.4 D_{v0}; Q = Q_b = 0.6 Q_v.$ $\tau_0 = \frac{\lambda_*^2}{2a^2 D_{c0} \rho_v};$ $a^2 D_{c0} = 4b^2 D_{v0}; Q = Q_c = 0.6 Q_v.$
Рост в границе зерна (зернограничная диффузия) (используется в моделях 2-7) Рост в объеме зерна (диффузия по ядрам дислокаций) (используется в моделях 2-7)	$R^4 - R_0^4 = \frac{2\chi \delta b D_b \varphi C t}{\pi \alpha} \frac{G\Omega}{kT} \frac{\gamma}{Gb}$ $R^5 - R_0^5 = C_v \frac{\gamma}{Gb} \frac{G\Omega}{kT} D_c a_c \rho_v b^3 t$

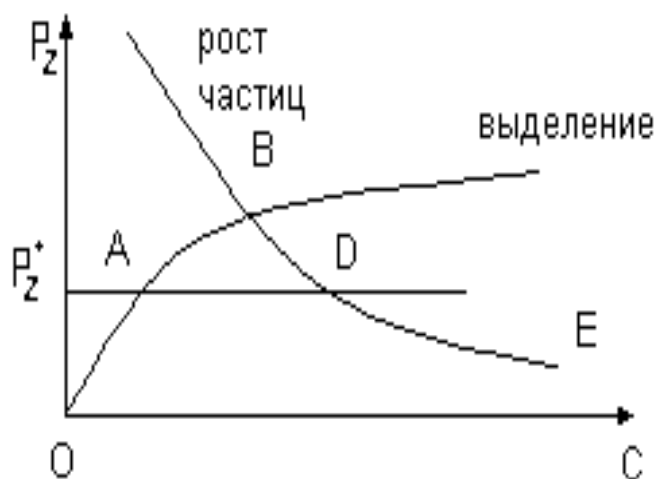


Рис. 6.1.2. Зависимость сил торможения Зинера от концентрации примеси

Величина этой избыточной концентрации оказывается пропорциональна пути, пройденному границей. После некоторого пути миграции концентрация примеси вблизи границы может стать выше равновесной концентрации растворимости*. После этого в приграничной области начнется выделение частиц второй фазы. При достаточной концентрации выделяющиеся частицы тормозят движение границы зародыша в соответствии с механизмом Зинера. Такое торможение описывается выражением (6.1.4).

Таким образом, для описания процесса рекристаллизации в этом случае необходимо выяснить вид зависимостей объемной доли и размеров выделяющихся частиц второй фазы от времени и температуры отжига, а также от концентрации примеси. Если предположить, что в приграничной области выделяются частицы одинакового размера, причем процесс выделения происходит за счет диффузии по ядрам дислокаций, то зависимость объемной доли частиц от концентрации примеси C и времени изотермического отжига t будет определяться выражением:

$$f_v = f_{v0}(1 - \exp[-(t/t_0)^n])(1 - \exp[-(C - C_0)/C_m]), \quad (6.1.7)$$

где $t_0 = \tau_0 \exp(Q/kT)$, $n=1$, $C_0 = \text{const}$, $C_m = \text{const}$, $a^2 D_{c0} = 4b^2 D_{v0}$; $Q = Q_b = 0.6Q_v$.

$$\tau_0 = \frac{\lambda_*^2}{2a^2 D_{c0} \rho_v}. \quad (6.1.8)$$

* Путь, пройденный границей до остановки на выделяющихся частицах второй фазы, незначителен и не может быть зафиксирован экспериментально (изменение размера зародыша рекристаллизации при этом незначительно). Вследствие этого такое движение границы не отражается на экспериментально определяемой температуре рекристаллизации.

Таблица 6.1.2. Условные обозначения параметров и их характерные значения (Al и его сплавы)

Основные параметры	Условное обозначение, размерность		Характерные значения
Концентрация атомов в сплаве	C, % (ат.)		1
Энергия границы зерна (ГЗ)	γ_b/Gb		1/24
Упругий модуль	$G\Omega/kT_m$		Al: 18.7
Размер зерна	d, см		10^{-6}
Расстояние между частицами	λ^* , см		$5 \cdot 10^{-5}$
Вектор Бюргерса	b, см		$2.5 \cdot 10^{-8}$
Ширина границы зерна	δ , см		$5 \cdot 10^{-8}$
Плотность дислокаций	ρ_v , см ⁻²		10^8
Атомный объем	Ω , см ³		$1.5 \cdot 10^{-23}$
Исходная мощность стыковых дисклинаций ω	ω_0		10^{-2}
Пороговая мощность стыковых дисклинаций	ω^*		10^{-3}
Температура плавления	T _m , K		933
Температура рекристаллизации	T _r , K		500
Свободный объем границы зерна	V _b		$1.75 \cdot 10^{-2}$
Относительный свободный объем границы	α		Al: 0.38
Критический свободный объем	α^*		0.5
Избыточный свободный объем	$\Delta\alpha$		0.02
Скачок объема при плавлении	ΔV_m		$5 \cdot 10^{-2}$
Энтальпия поверхности жидкость-кристалл	$\gamma_{S/L}^0 b^2/kT_m$		1
Энтропия поверхности жидкость-кристалл	$S_{S/L} b^2/k$		0,8
Предэкспонента коэффициента диффузии в расплаве	D _{L0} , см ² /с		$5 \cdot 10^{-6}$
Удельная теплота плавления	λ	$\lambda \rho b^3/k$ T _m	1.5
Плотность	ρ		
Постоянная Больцмана	k, Дж/К		$1.38 \cdot 10^{-23}$
Время изотермической выдержки	t, с		3600

Выделившиеся частицы взаимодействуют с границами зародышей рекристаллизации по обычному механизму и оказывают тормозящее влияние на их миграцию. Заметим однако, что оказавшиеся на границах частицы второй фазы начинают расти по механизму

Лившица-Вагнера-Слезова. Если кинетика роста контролируется процессом зернограничной диффузии, то

$$R^4 - R_0^4 = \frac{2\chi\delta b D_b \phi C_v t}{\pi\alpha} \frac{G\Omega}{kT} \frac{\gamma}{Gb}, \quad (6.1.9)$$

где $\chi = \frac{1}{\ln(\lambda_*/2R)}$, условные обозначения см. табл. 6.1.2 и 6.1.4.

В общем случае уравнение для температуры рекристаллизации в зависимости от содержания примеси может быть получено из условия (6.1.6) и имеет довольно громоздкий вид. Однако в приближении $C \gg C_0$ и $\frac{2\chi\delta b \phi}{\pi\alpha} \frac{\gamma}{Gb} \frac{G\Omega}{kT} D_{b0} = A_1 \approx \text{const}$ оно сводится к выражению

$$R_0^4 + A_1 C_v t \exp\left(-\frac{Q_b}{kT}\right) = \left[f_{v0} d \left(1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q_b}{kT}\right)\right] \right) \right]^4. \quad (6.1.10)$$

Поскольку зависимость от температуры правой части этого выражения существенно слабее, чем левой, то приближенно оценить температуру рекристаллизации оказывается возможным из выражения

$$T_r = -\frac{Q_b}{k} \frac{1}{\ln[(f_{v0} d A_2)^4 - R_0^4] - \ln(A_1 C_v t)}, \quad (6.1.11)$$

где $A_2 = 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q_b}{kT}\right)\right]$, $T \approx \frac{T_m}{2}$.

Модель 2. Теперь рассмотрим случай, когда концентрация примеси превышает равновесную концентрацию растворимости в матрице ($C_v > C_{pv}$).

При увеличении концентрации примеси выше предела растворимости избыточная по сравнению с равновесной концентрацией примесь начинает выделяться в виде частиц второй фазы по всему объему зерен (а не только в приграничной области). Такие частицы создают дополнительные «стопоры» для движения границ в соответствии с моделью Зинера. В этом интервале концентраций вновь имеют место два конкурирующих процесса – торможение границы выделяющимися в объеме зерна частицами второй фазы (выделение контролируется процессом диффузии по ядрам дислокаций (6.1.7)) и рост выделившихся частиц при попадании их в границу (6.1.9), позволяющий этой границе продолжать движение. Температура рекристаллизации при этом растет с увеличением концентрации примеси при постоянном времени отжига в соответствии с выражением

(6.1.11), поскольку с ростом концентрации увеличивается число частиц, тормозящих границу.

При дальнейшем росте концентрации примеси может произойти полное заполнение центров выделения второй фазы частицами. В этом случае объемная доля частиц второй фазы остается постоянной $f_v = f_v^{T1}$, и наблюдается только рост частиц за счет избыточной концентрации примеси в объеме зерна и за счет «таяния» соседних более мелких частиц. Контролирующим процессом здесь является диффузия по ядрам дислокаций. Зависимость радиуса растущих частиц от концентрации примеси и времени отжига определяется выражением:

$$R^5 - R_0^5 = C_v \frac{\gamma}{Gb} \frac{G\Omega}{kT} D_c a_c \rho_v b^3 t. \quad (6.1.12)$$

Таким образом, полное уравнение относительно температуры рекристаллизации в этом случае имеет вид

$$\left(R_0^5 + \frac{\gamma}{Gb} \frac{G\Omega}{kT} \rho_v b^3 C_v t a_c D_{c0} \exp\left(-\frac{Q_b}{kT}\right) \right)^{1/5} / d = f_v^{T1}. \quad (6.1.13)$$

Приближенно оценить температуру рекристаллизации, следовательно, можно по формуле:

$$T_r = -\frac{Q_b}{k} \frac{1}{\ln[(f_v^{T1} d)^5 - R_0^5] - \ln(A_3 C_v t)}, \quad (6.1.14)$$

где $\frac{\gamma}{Gb} \frac{G\Omega}{kT} \rho_v b^3 a_c D_{c0} = A_3 \approx \text{const}$, $T \approx \frac{T_m}{2}$.

Падение температуры рекристаллизации в этом интервале концентраций обусловлено уменьшением силы Зинера (6.1.4) с ростом радиуса частиц второй фазы (см. рис. 6.1.2).

Таким образом, последовательная смена процессов выделения частиц второй фазы в приграничных областях, а затем, при увеличении концентрации примеси, и в объеме зерен, приведет к тому, что температура рекристаллизации сначала повысится с ростом C до некоторого максимума, а затем начнет снижаться. Такой «колоколообразный» вид зависимости $T_r(C)$ должен наблюдаться в случае примесей с коэффициентом распределения $K_c > 1$.

Зависимость температуры рекристаллизации от концентрации примеси, имеющей $K_c < 1$

Модель 3. Примеси, имеющие коэффициент распределения $K_c < 1$, склонны сегрегировать на границах зерен матрицы.

Влияние таких примесей на температуру рекристаллизации при концентрациях, меньших концентрации растворимости, описано Чувильдеевым В.Н. в рамках теории свободного объема. В этом случае зависимость температуры рекристаллизации от концентрации примеси отвечает выражению

$$\frac{T_r}{T_m} = \frac{Q_b(C_v)/kT_m}{\ln z}, \quad (6.1.15)$$

где $z = \frac{tD_{b0}(C_v)\delta}{10 \ln(\omega_0/\omega^*)d^3} \frac{G\Omega}{kT}$, зависимости D_{b0} и Q_b от концентрации примеси C_v приведены в приложении.

Температура рекристаллизации растет с увеличением концентрации примеси, поскольку при этом падает подвижность границ зерен. Если растворимость примеси в границах выше, чем в объеме зерен, то концентрация зернограницной примеси всегда будет выше концентрации примеси в объеме. Соответственно даже при небольшой объемной концентрации примеси в границах зерен возможно выделение частиц второй фазы за счет зернограницной диффузии (в границе оказывается $C_b > C_{bp}$). Однако их появление приводит к падению концентрации примеси в границе зерна за счет «связывания» части примеси в частицы. Концентрация примеси в границах зерен может быть вычислена по формуле:

$$C_b = \frac{\alpha C_v}{K_c} + (1 - \alpha)C_v. \quad (6.1.16)$$

Количество примеси, связанной в частицы, C^* увеличивается по мере увеличения радиуса частиц, причем процесс контролируется зернограницной диффузией. Из (6.1.9) можно оценить количество примеси, связываемой в частицы некоторого размера R следующим образом:

$$C^* = \frac{(R^4 - R_0^4)\pi\alpha \ln[\lambda/2R_0]}{2 \frac{G\Omega}{kT_m} \frac{T_m}{T} \frac{\gamma}{Gb} \delta \cdot 0.4D_{v0} \exp\left(-\frac{0.6Q_v}{kT}\right) \varphi_{tb}}, \quad (6.1.17)$$

Концентрация свободной (не связанной в частицы) атомарной примеси в границе зерна, соответственно, может быть оценена в таком случае из выражения:

$$C_b^* = C_b - C^*. \quad (6.1.18)$$

Эта примесь понижает подвижность границы зерна, что приводит к падению температуры рекристаллизации и концентраций примеси. Такое падение может быть оценено в соответствии с (6.1.15) в рамках теории свободного объема, с учетом замены полной концентрации примеси в выражениях для D_{b0} и Q_b концентрацией из (6.1.18).

При дальнейшем увеличении концентрации примеси на процесс миграции границы оказывают влияние два конкурирующих процесса – выделение частиц второй фазы в границах зерен и рост ранее выделившихся частиц. В процессе роста частицы второй фазы достигают размеров, при которых происходит стабилизация на них границ зерен. В этом случае условие начала рекристаллизации тождественно условию начала движения границы (6.1.6). Объемная доля частиц растет за счет зернограницной диффузии по экспоненциальному закону (6.1.7) с

$$\tau_0 = \frac{\lambda_*^3}{\chi \delta D_{b0}}, \quad D_{b0} = 0.4 D_{v0}, \quad Q = Q_b = 0.6 Q_v, \quad (6.1.19)$$

радиус – по степенному (6.1.9). Общее выражение для температуры рекристаллизации тождественно (6.1.10) или (6.1.11) с учетом замены параметров (6.1.8) параметрами (6.1.19).

Такое выделение приводит к росту температуры рекристаллизации при повышении концентрации примеси за счет торможения границы на частицах второй фазы.

В случае, когда концентрация примеси превышает предел растворимости в объеме сплава ($C_v > C_{pv}$), к имеющимся процессам может добавиться процесс выделения частиц второй фазы в объеме зерен, контролируемый диффузией по ядрам дислокаций. Однако скорость этого процесса, по-видимому, незначительно отличается от скорости выделения частиц в границах зерен, поэтому характер зависимости $T_r(C)$ не изменится и по-прежнему будет описываться выражением (6.1.11). Температура рекристаллизации в этом случае продолжает расти с увеличением концентрации примеси (возможно только небольшое изменение наклона кривой).

Таким образом, в случае добавления примеси с $K_c < 1$ следует ожидать наличия последовательных минимума и максимума на кривой $T_r(C)$.

Зависимость температуры рекристаллизации от концентрации примеси, имеющей $K_c < 1$

Модель 4. Возможен и другой вариант поведения примеси с коэффициентом распределения $K_c < 1$ в случае, если сегрегация примеси на границы зерен идет менее интенсивно, а растворимость примеси в границе зерна незначительно отличается от растворимости ее в объеме.

Как и в предыдущем случае, при концентрациях меньше концентрации растворимости такая примесь равномерно распределяется в границе зерна, ее влияние на температуру рекристаллизации отвечает выражению (6.1.15).

Таблица 6.1.3. Модель влияния распределения примеси в сплаве на температуру рекристаллизации. Качественное представление

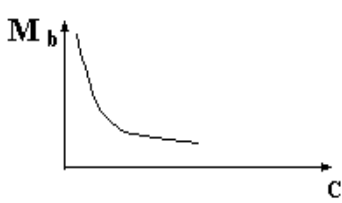
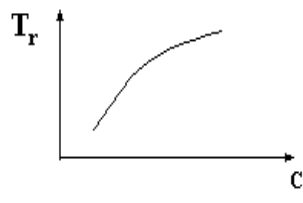
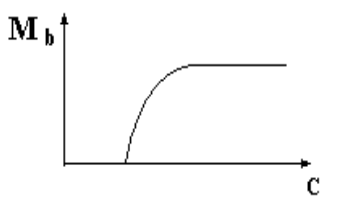
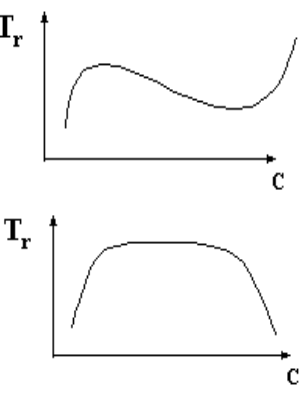
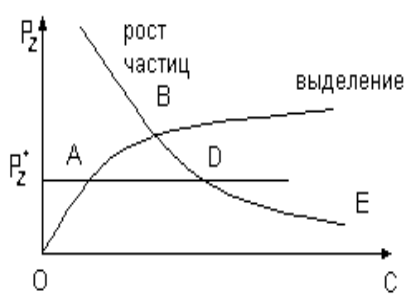
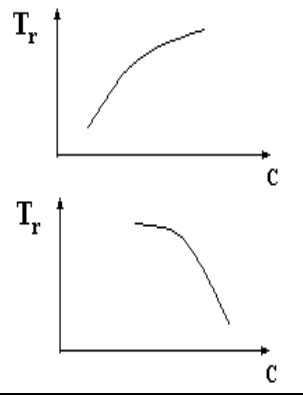
Тип дефекта	Влияние примеси		$T_r(C)$
Примесь в границах зерен	M_b		
Частицы в границах зерен	P_z, M_b		
Примесь в объеме зерен Частицы в объеме зерен	P_z		

Таблица 6.1.4. Основные модельные параметры для различных примесей

Основные параметры	Условные обозначения	Характерные значения									
Объемная диффузия	$D_{v0}, \text{см}^2/\text{с}$	Mn	Fe	Mg	Cu	Zr	Nb	Mo	Cr	V	Ti
		0.22	0.18	1	0.2	34.3	1.1	0.5	0.28	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$
	Q_v/kT_m	Mn	Fe	Mg	Cu	Zr	Nb	Mo	Cr	V	Ti
		16	34.8	17.5	17.5	28	51.7	52.2	39.5	39.7	19.34
Коэффициент распределения	K_c	Mn	Fe	Mg	Cu	Zr	Nb	Mo	Cr	V	Ti
		0.94	0.028	0.5	0.14	2.7	1.6	2.3	2	4	3.5
Модуль сдвига	$\frac{K\Omega}{kT_m}$	Al		Mn		Fe		Mg		Cu	
		138.8		55.7		17.8		37.1		42.1	
Радиус атомов	$r, \text{\AA}$	Al		Mn		Fe		Mg		Cu	
		1.43		1.3		1.26		1.5		1.28	
Дополнительный свободный объем ГЗ	ΔV	Mn		Fe		Mg		Cu			
		0.23		0.297		-0.173		0.264			

При более высоких концентрациях ($C_b > C_{pb}$) начинается выделение частиц второй фазы за счет зернограницной диффузии. Объемная доля частиц растет по экспоненциальному закону (6.1.6), (6.1.19). Такое выделение должно было бы вести к росту температуры рекристаллизации при повышении концентрации примеси за счет торможения границы на частицах второй фазы. Однако одновременно с выделением может начаться и рост выпавших ранее частиц второй фазы за счет зернограницной диффузии, описываемый выражением (6.1.9). Такой рост частиц должен был бы привести к падению температуры рекристаллизации.

Однако процесс зарождения частиц может оказаться настолько интенсивным, что образуется такое количество частиц второй фазы, которое существенно выше необходимого для стабилизации границы. Поэтому, несмотря на начинающийся интенсивный рост частиц, миграция границ может не наблюдаться, поскольку сила торможения окажется выше пороговой P_b^* (см. схему табл. 6.1.3), что на графике $T_r(C)$ будет проявляться в виде «плато», т.е. участка независимости наблюдаемой температуры рекристаллизации от концентрации примеси в некотором интервале ее изменения.

Такое взаимное «погасание» процессов, определяющих движущие силы миграции границ и их торможение, может происходить вплоть до концентраций, при которых скорость роста частиц не становится гораздо выше скорости их выделения. В этом случае объемную долю частиц в условии (6.1.10) можно считать примерно постоянной $f_v = f_v^{T2}$, радиус частиц растет в соответствии с (6.1.9), поэтому сила торможения границ частицами второй фазы уменьшается. Зависимость температуры рекристаллизации от концентрации примеси тогда будет отвечать выражению

$$\left(R_0^4 + \frac{2\chi\delta b\phi}{\pi\alpha} \frac{\gamma}{Gb} \frac{G\Omega}{kT} C_v t D_{b0} \exp\left(-\frac{Q_b}{kT}\right) \right)^{1/4} / d = f_v^{T2}. \quad (6.1.20)$$

Аналогично (6.1.14), приближенно оценить температуру рекристаллизации можно по формуле:

$$T_r = -\frac{Q_b}{k} \frac{1}{\ln[(f_v^{T2} d)^4 - R_0^4] - \ln(A_1 C_v t)}. \quad (6.1.21)$$

На этом этапе температура рекристаллизации должна падать с ростом концентрации примеси.

6.1.3. Сопоставление с экспериментом

Ниже приводится детальное сопоставление результатов модели с экспериментальными данными для 10 металлов с известными термодинамическими и кристаллогеометрическими

параметрами. Четыре из них, марганец, железо, магний и медь имеют в алюминии $K_c < 1$, а остальные – цирконий, молибден, ниобий, ванадий, хром, титан – $K_c > 1$. Значения основных параметров, использованные при расчетах, даны в табл. 6.1.2 и 6.1.4. В качестве опорных экспериментальных данных были использованы результаты, полученные В.И. Елагиным при изучении рекристаллизации алюминия, легированного переходными металлами. Для листов (холодная прокатка с толщины 6 мм до толщины 1 мм) были определены температуры начала рекристаллизации рентгеноструктурным методом. Отжиг образцов размером 40×10 мм при различных температурах (от 200 до 600 °С) производили в селитряной ванне, выдержка при отжиге 1ч, охлаждение в воде. Съемка рентгенограмм велась на плоскую пленку прямым методом в специальных текстурных камерах, в медном излучении. За температуру начала рекристаллизации принимали температуру отжига, после которой на кольцах с индексом [111] или (200) появились первые 4-5 точек. Кроме того, проводился металлографический анализ некоторых сплавов на электрохимически полированных шлифах. Полученные таким образом экспериментальные графики зависимости температуры рекристаллизации от концентрации примеси представлены на рис. 6.1.1.

Кроме того, использованы зависимости $T_r(C)$ для сплавов Al-Mg и Al-Cu (см. рис. 6.1.1), для которых температуры начала рекристаллизации также были определены рентгеновским методом.

Для детального анализа экспериментальных данных в соответствии с описанной схемой было выделено три интервала концентраций для каждого типа зависимости $T_r(C)$ с особым механизмом влияния примеси на температуру рекристаллизации (см. рис. 6.1.3). Для удобства рассмотрения все модели сведены в табл. 6.1.1, расшифровка условных обозначений дана в табл. 6.1.2. Первому интервалу соответствует структурно свободное состояние примеси при концентрации меньше предела растворимости. Вторым интервалом изменения концентрации условно соответствует процессу выделения частиц второй фазы, третий – росту ранее выделившихся частиц за счет коагуляции и избыточной (по сравнению с предельной растворимостью) концентрации свободной примеси.

В результате проведенного моделирования получены качественные представления о процессах, приводящих к изменению температуры рекристаллизации металла с концентрацией примеси, которые могут быть представлены в виде графиков (рис. 6.1.3).

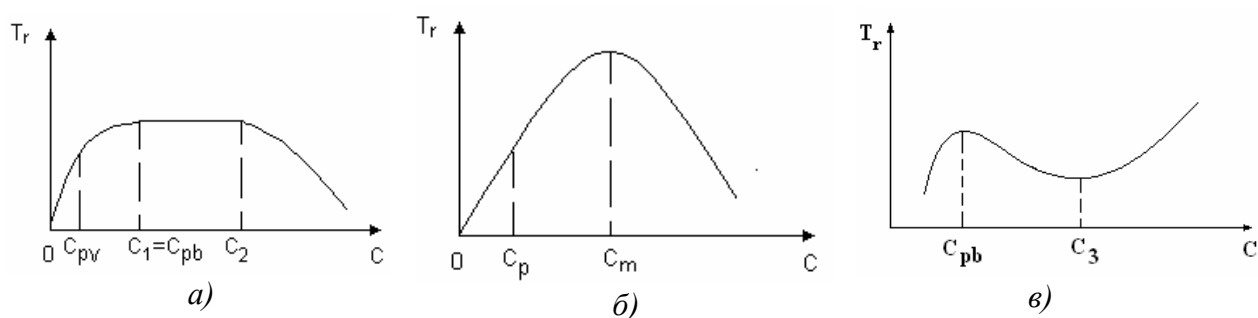
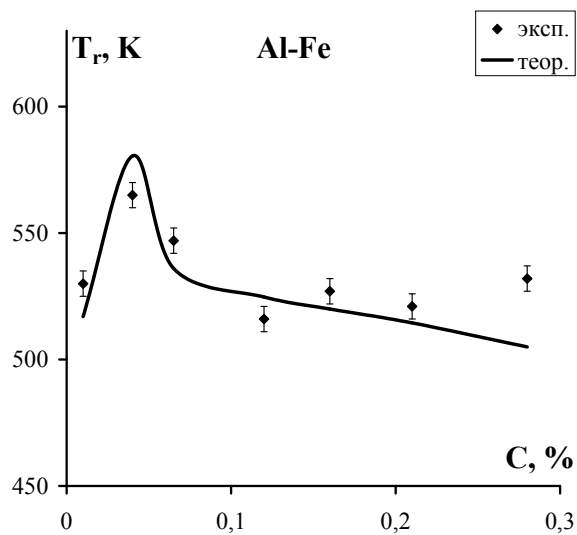


Рис. 6.1.3. Основные типы зависимостей температуры рекристаллизации от концентрации примеси: а) Al-Mn, Al-Fe; б) Al-Zr, Al-Mo, Al-Nb; в) Al-Mg

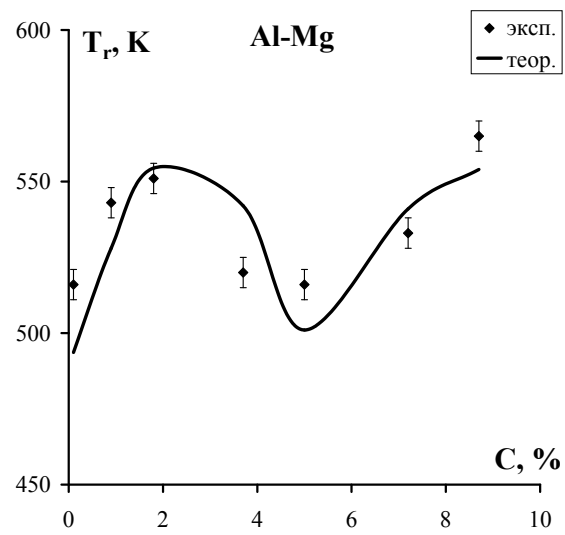
Все экспериментальные кривые $T_r(C)$ для алюминия с примесями $K_c > 1$ имеют колоколообразный вид. Подъем температуры рекристаллизации до некоторого максимума хорошо описывается в предположении выделения частиц второй фазы в приграничной области зерен и в их объеме и роста частиц в границах зерен. Дальнейшее уменьшение температуры рекристаллизации с ростом концентрации примеси объясняется окончанием процесса появления новых частиц второй фазы вследствие заполнения всех центров конденсации частиц и падением силы торможения Зинера за счет роста ранее выделившихся частиц второй фазы.

Кривые для алюминия с марганцем и железом имеют вид «трехстадийных с «плато», т.е. интервалом относительной независимости температуры рекристаллизации от концентрации примеси. Для них подъем температуры рекристаллизации при концентрациях примеси меньше концентрации растворимости описывается в рамках теории свободного объема как следствие влияния атомов примеси на собственную подвижность границ зерен.

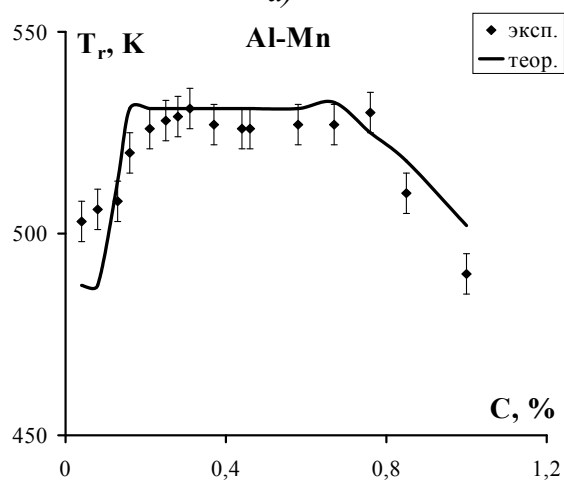
При концентрациях больше концентрации растворимости – ростом силы торможения границ на частицах второй фазы за счет роста их объемной доли за счет зернограничной диффузии. При дальнейшем увеличении концентрации конкурирующие процессы выделения и роста частиц второй фазы нивелируют друг друга, чем можно объяснить интервал «независимости» температуры рекристаллизации алюминия от концентрации марганца и железа. Дальнейшее падение T_r при увеличении концентрации может быть интерпретировано как следствие превышения скорости роста частиц над скоростью их выделения, что приводит к уменьшению тормозящей силы.



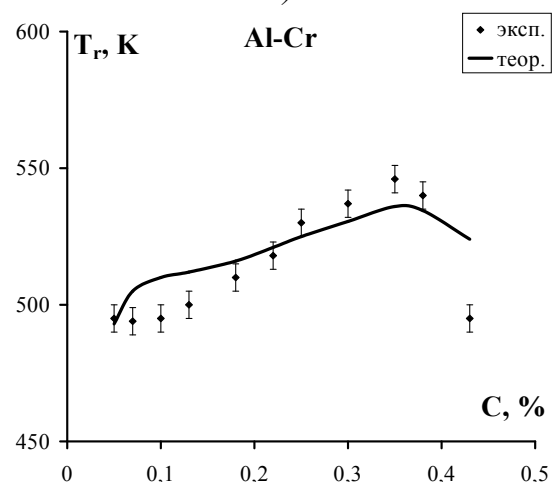
a)



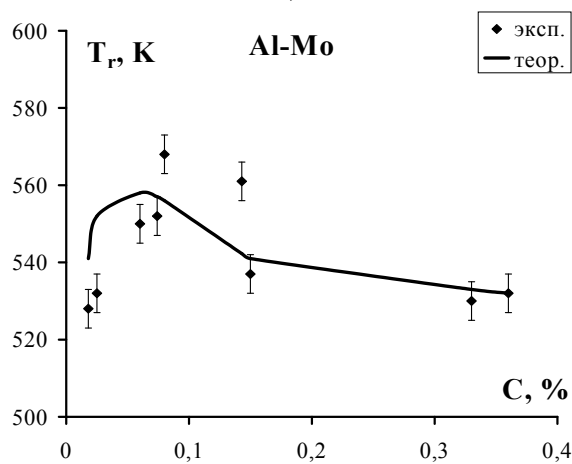
б)



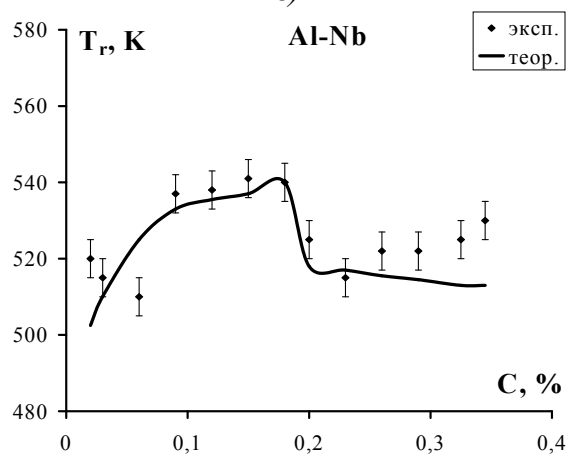
в)



г)



д)



е)

Рис. 6.1.4а. Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей $T_r(C)$ для сплавов Al-Fe (a), Al-Mg (б), Al-Mn (в), Al-Cr (г), Al-Mo (д), Al-Nb (е)

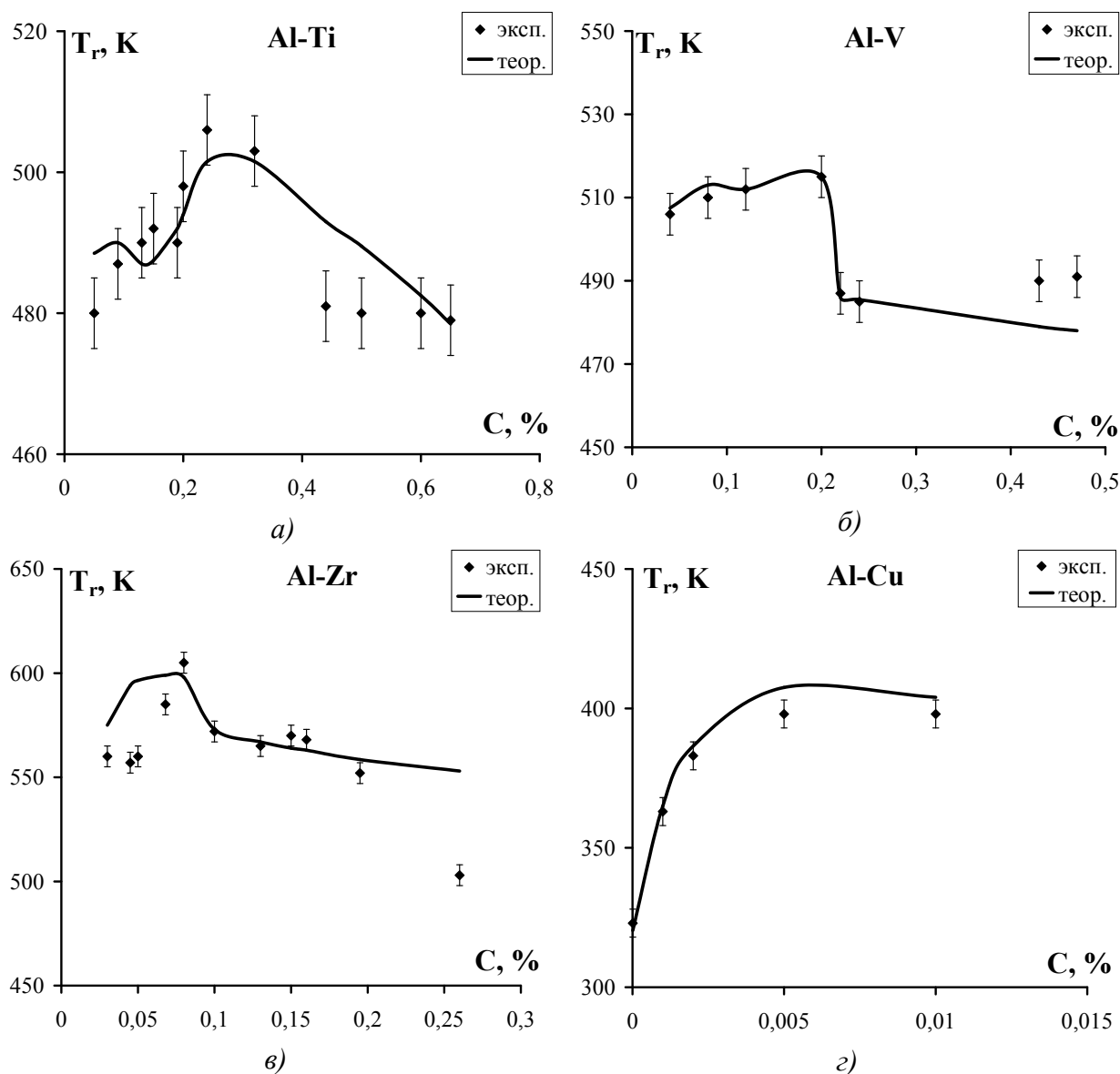


Рис. 6.1.46. Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей $T_r(C)$ для сплавов Al-Ti (а), Al-V (б), Al-Zr (в), Al-Cu (г)

Зависимость $T_r(C)$ для сплава алюминий-медь отражает только подъем температуры рекристаллизации до некоторого максимума и небольшой интервал «независимости» ее от концентрации примеси. Можно предположить, что экспериментальный график для алюминия с медью отражает только первые две стадии описанной выше «трехстадийной зависимости с «плато»»: интервал влияния атомов примеси на подвижность границ и интервал одновременного протекания процессов выделения и роста частиц второй фазы в границах зерен алюминия. Можно ожидать также, что на экспериментальном графике с более широким интервалом по концентрации меди отразился бы и участок падения температуры рекристаллизации с концентрацией.

Экспериментальный график $T_r(C)$ для сплава алюминий-магний имеет вид «трехстадийной зависимости с двумя экстремумами». Подъем температуры рекристаллизации до максимума может быть интерпретирован как следствие влияния атомов магния в твердом растворе алюминия на подвижность его границ, аналогично случаю с примесями марганца, железа и меди при концентрациях меньше концентрации растворимости. Спад T_r при увеличении концентрации примеси соответствует началу процесса выделения очень мелких частиц в границах зерен, не оказывающих на последние тормозящего воздействия, однако понижающих общую концентрацию магния в твердом растворе. Соответственно влияние этой примеси на подвижность границ зерен становится меньше, и миграция может происходить при более низких температурах. Наличие минимума и подъема температуры рекристаллизации при дальнейшем увеличении концентрации примеси можно объяснить «дорастанием» частиц второй фазы до размеров, достаточных для стабилизации мигрирующих границ зерен.

Оцененные исходя из этих предположений температуры рекристаллизации сплавов алюминия с зависимости от концентрации различных примесей представлены на рис. 6.1.4 вместе с экспериментальными зависимостями.

Сравнение экспериментальных данных с оценками, сделанными в рамках предложенной модели, кажется удовлетворительным и позволяет предполагать, что эту модель можно использовать для интерпретации более широкого круга экспериментальных данных.

6.2. Влияние малых добавок примеси на термическую стабильность НМК сплавов

6.2.1. Введение

Как уже отмечалось, НМК металлы, структура которых сформирована методом РКУП, имеют низкую термическую стабильность – температура начала рекристаллизации ($T_{НР}$) в них составляет $0.2-0.3T_m$ (T_m – абсолютная температура плавления), что на $0.1-0.2T_m$ ниже, чем в обычных металлах. Низкая $T_{НР}$ существенно ограничивает возможности практического применения НМК металлов, и в связи с этим возникает задача стабилизации структуры этих материалов.

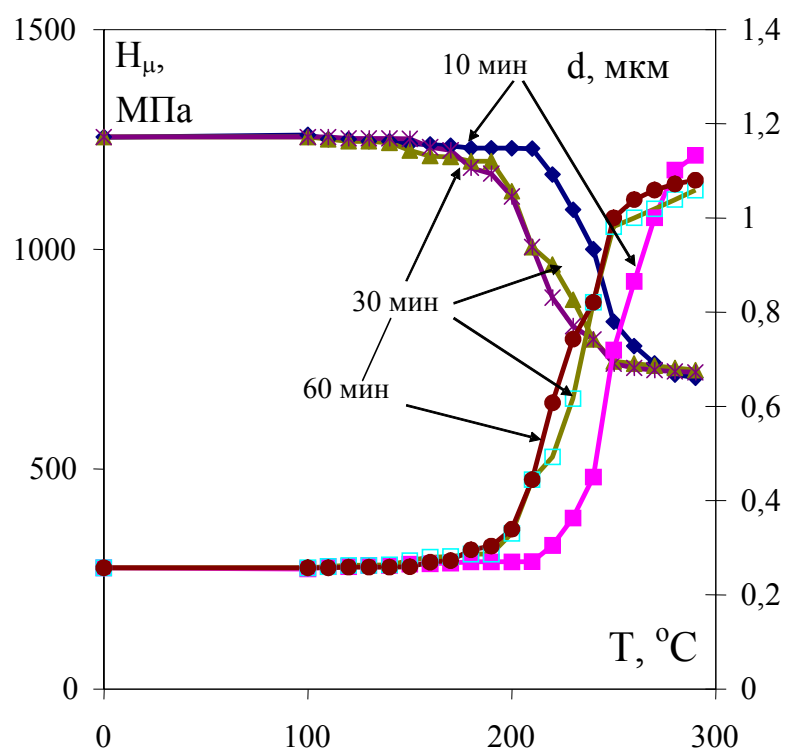


Рис. 6.2.1. Зависимость микротвердости и среднего размера зерна от температуры 10-, 30- и 60- минутного отжига НМК меди М1 (N=12)

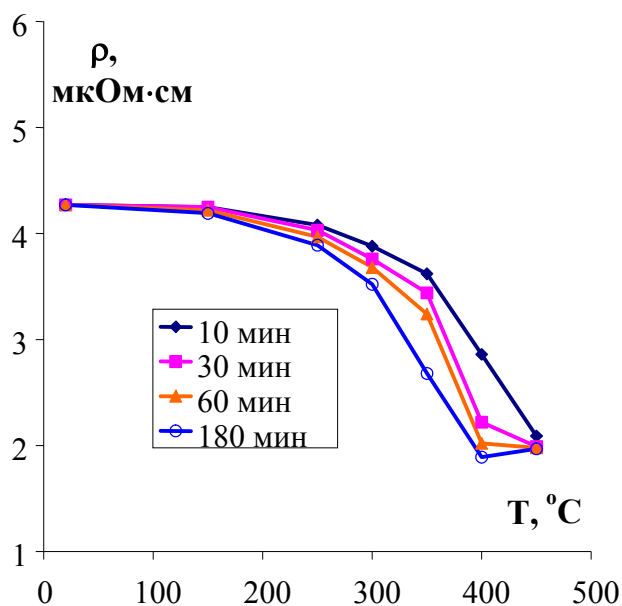


Рис. 6.2.2. Зависимость величины удельного электросопротивления НМК сплава Cu-0.4%Cr (N=10) от температуры 10-, 30-, 60- и 180- минутного изотермического отжига

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. Для их решения могут быть также использованы и новые модели, описывающие влияние небольших добавок легирующих элементов на диффузионные свойства границ зерен и температуру начала рекристаллизации.

6.2.2. Феноменология термической стабильности НМК сплавов

Нано- и микрокристаллическая медь М1

В серии работ, 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.

В качестве примера на рис. 6.2.1 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_μ в пределах ошибки остается постоянной. На второй стадии отжига ($T_1 < T < T_2$) наблюдается быстрое снижение H_μ и при дальнейшем увеличении температуры отжига ($T > T_2$) значения H_μ 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.

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

На рис. 6.2.3а даны зависимости микротвердости от температуры 10-, 30-, 60- и 180-минутного отжига НМК сплава с 0.4% хрома, а на рис. 6.2.3б – 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 эта зависимость носит 4-х стадийный характер. Отжиг при температурах $T < T_1 \approx 140\div 220$ °С не приводит к существенному

изменению микротвердости. Нагрев НМК сплава до температуры T_1 сопровождается небольшим снижением микротвердости ($\sim 10\div 15\%$ 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 $T_2 \approx 360\div 440$ °С приводит к резкому разупрочнению металла до значений, характерных для обычного крупнокристаллического состояния.

Процесс роста зерен в случае НМК сплавов БрХр с содержанием хрома от 0.3 до 0.5% носит аномальный характер (рис. 6.2.4), аналогичный наблюдавшемуся в НМК меди М1. Как видно из 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.

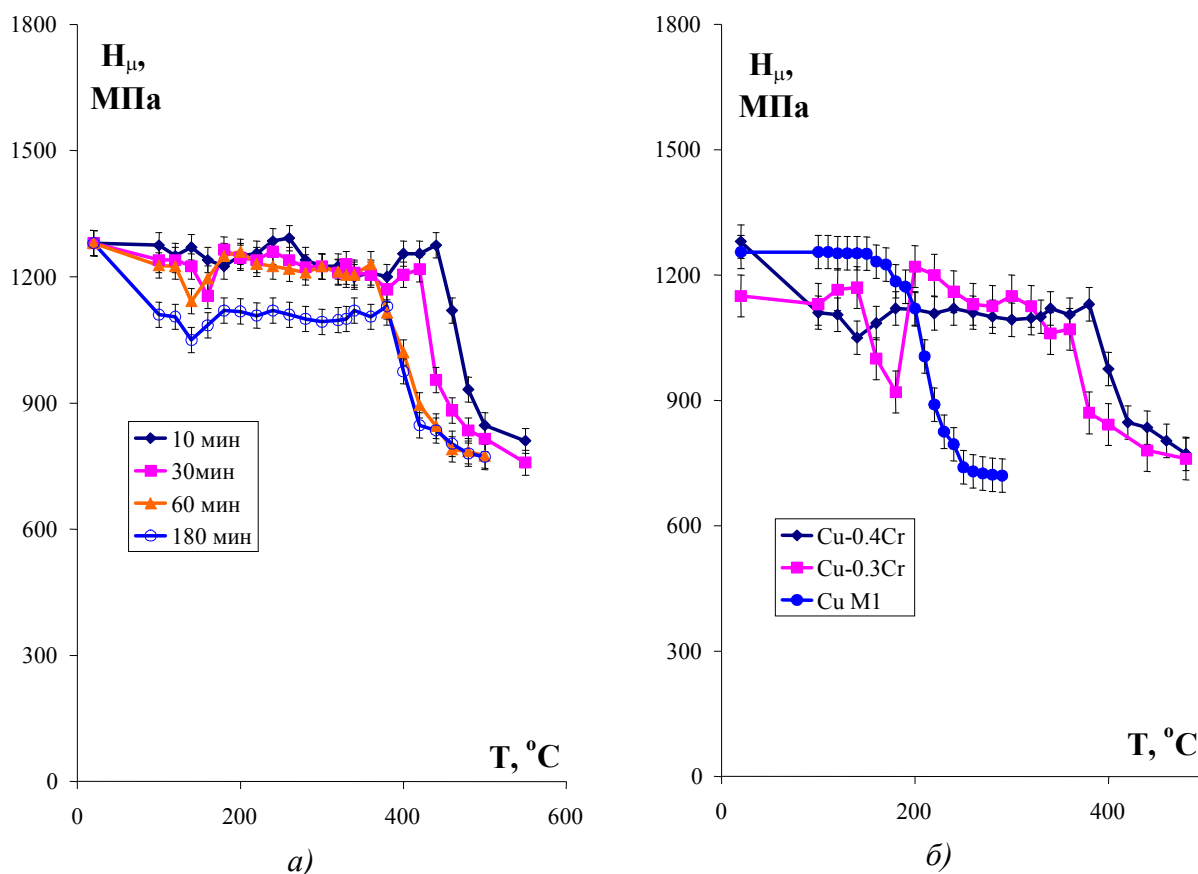


Рис. 6.2.3. Зависимости микротвердости НМК сплава Cu-0.4Cr (N=10) от температуры 10-, 30-, 60- и 180-минутного отжига (а), и микротвердости от температуры 1-часового отжига НМК меди М1 (N=12) и НМК хромовых бронз Cu-0.3Cr, (N=10) и Cu-0.4Cr, (N=10) (б)

Обобщая результаты микроструктурных исследований и измерений микротвердости можно сделать вывод, что при температуре $T_1 \sim 180 \div 220$ °С в НМК бронзах начинаются процессы рекристаллизации, приводящие к снижению микротвердости (см. рис. 6.2.3). Однако, начинающийся при этих условиях процесс распада твердого раствора и выделения частиц хрома, проявляется в уменьшении удельного электросопротивления (повышении $\Delta\rho$) (рис. 6.2.2) и ведет к увеличению микротвердости. Необходимо отметить, что микротвердость в интервале температур $250 \div 350$ °С 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.

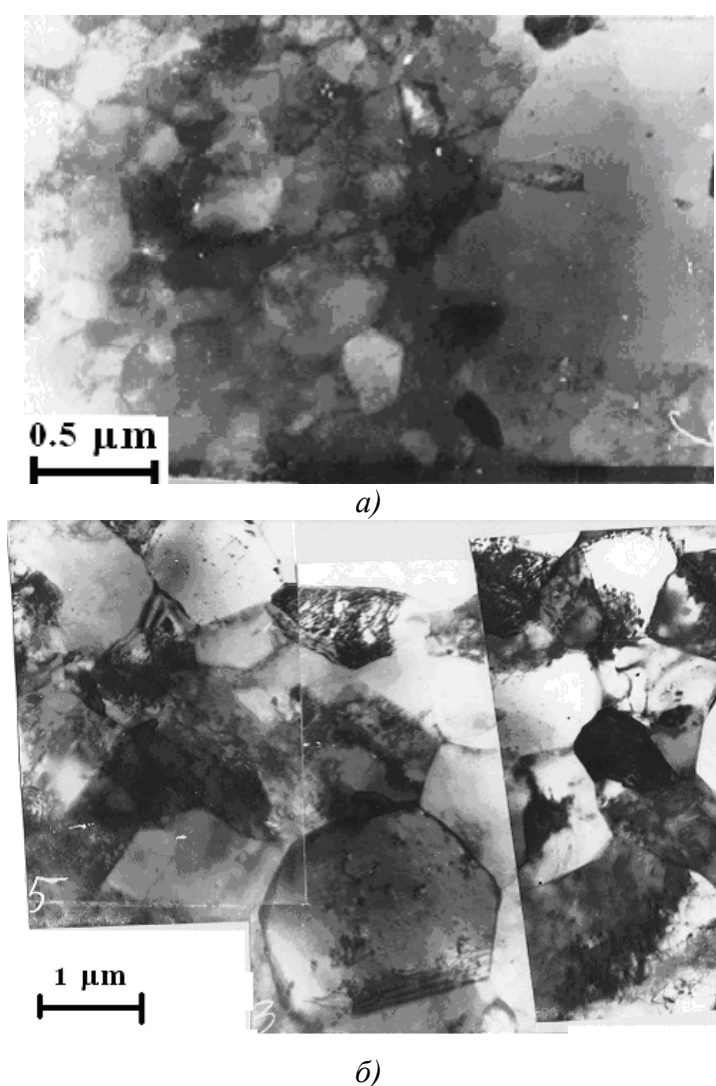


Рис. 6.2.4. Микроструктура НМК хромовой бронзы БрХр-0.4 (Cu-0.4%Cr) в состоянии после РКУП и отжига: а) 350 °С (1 ч); б) 350 °С (10 ч).

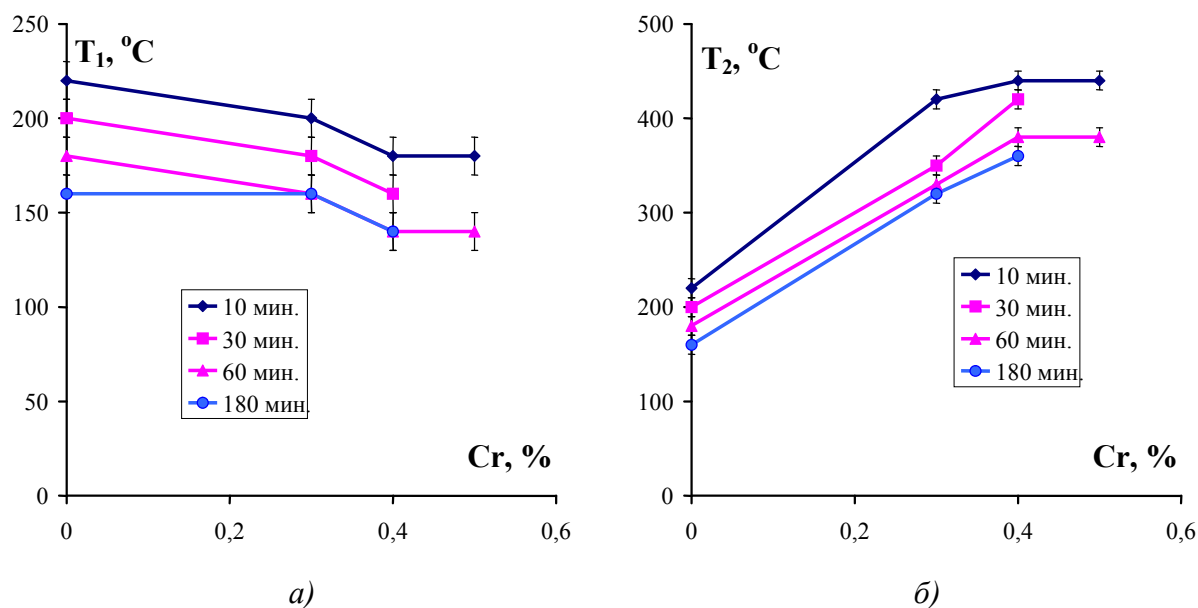


Рис. 6.2.5. Зависимость температур T_1 (а) и T_2 (б) от концентрации хрома в НМК меди при разных временах отжига

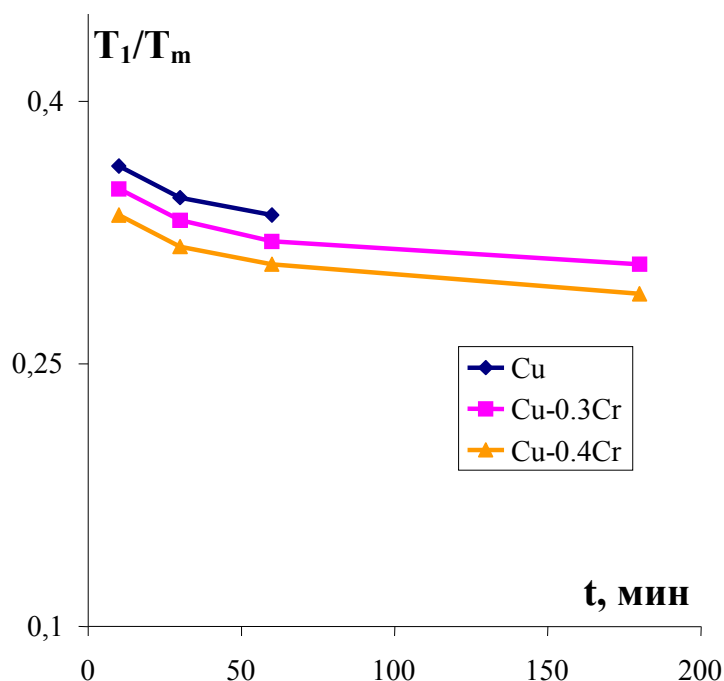


Рис. 6.2.6. Зависимости величины T_1 от времени отжига для НМК меди и сплавов БрХр-0.3 и БрХр-0.4

Интересно отметить, что увеличение концентрации хрома в твердом растворе приводит к уменьшению 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 T_1 при различных временах изотермических выдержек для НМК

сплавов с 0.3 и 0.4% хрома представлены в табл. 6.2.3. Зависимости температур T_1 и T_2 от концентрации хрома приведены на рис. 6.2.5.

На рис. 6.2.6 представлены зависимости температуры T_1 от времени изотермического отжига: увеличение времени изотермической выдержки от 10 до 180 минут приводит в НМК сплаве с 0.3%Cr к снижению ТНР с 220 до 160 °С и в НМК сплаве с 0.4%Cr – со 180 до 140 °С.

На рис. 6.2.7 дана зависимость удельного электросопротивления $\Delta\rho = \rho_{\text{исх}} - \rho(t)$ 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.

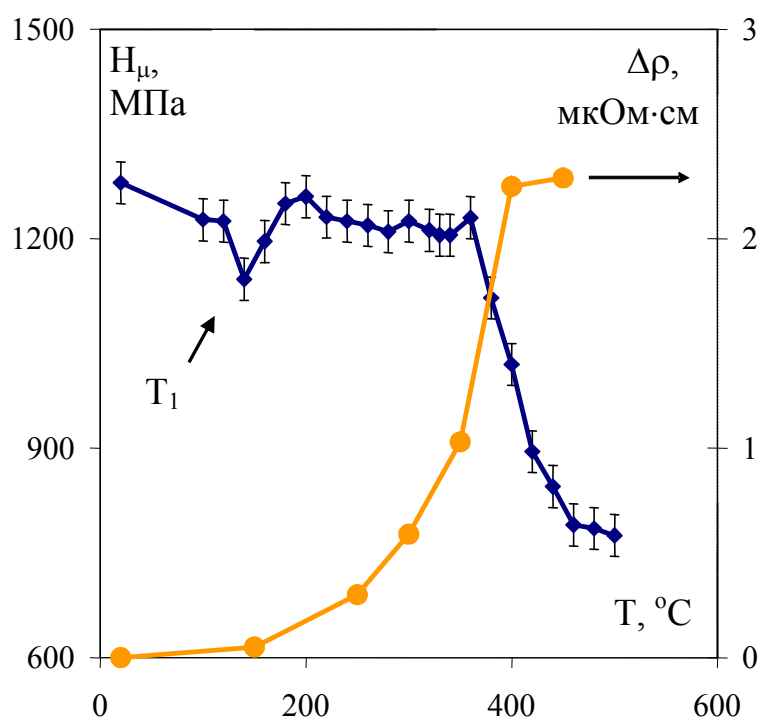


Рис. 6.2.7. Зависимость микротвердости и удельного электросопротивления НМК сплава Cu-0.4Cr ($N=10$) от температуры 1-часового отжига

6.2.3. Модель влияния атомов примеси на ТНР НМК сплавов

В соответствии с моделью ТНР в чистых металлах необходимым условием для начала движения границы зародыша рекристаллизации является снижение плотности распределенных в ней дислокаций до некоторого порогового значения, когда 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^* имеет вид

$$\frac{T_r}{T_m} = \frac{Q_b/kT_m - \chi_1 \Delta\alpha(w^\Sigma)}{\ln z - \chi_2 \Delta\alpha(w^\Sigma)}, \quad (6.2.1)$$

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

$A_1=2\pi(\lambda\rho b^3+\gamma_{s/L}^0 b^2-\gamma_0 b^2/2)/kT_m$, $A_2=4\pi\gamma_{s/L}^0 b^2/kT_m$, $B_1=2\pi(\lambda\rho b^3/T_m+S_{s/L}b^2)/k$, $B_2=4\pi S_{s/L}b^2/k$. (Расшифровка обозначений и характерные значения величин в (6.2.1) приведены в табл.6.2.1.).

Величина $\Delta\alpha(w^\Sigma)$ в уравнении (6.2.1) – свободный объем, внесенный дислокациями в границу зерна, она пропорциональна суммарной плотности ДОН ρ_b и плотности скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций w_t . Плотность дислокаций в границах зерен зависит от диффузионных характеристик границ зерен, а также от времени и температуры отжига материала.

Как известно, примесные атомы, сегрегирующие на границах зерен, изменяют диффузионные свойства границ. 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 с атомным объемом 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 зернограницных процессов. В частности, изменяется скорость «ухода» дислокаций из границ зерен. Эти изменения в первом приближении можно учесть, подставляя в уравнения (6.2.3) – (6.2.5) вместо обычных значений коэффициента зернограницной диффузии D_b , выражения для $D_b(C_b)$.

Коэффициент зернограницной диффузии при небольшой концентрации примесей, определяется по формуле:

$$D_b(C_b) = D_b \exp[\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b], \quad (6.2.2)$$

где величина α_b описывается выражением:

$$\alpha_b^{-1} = (\chi_1/kT) - \chi_2 \quad (6.2.3)$$

Таблица 6.2.1. 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
Предэксп. множитель коэффициента зернограницной диффузии ($10^{14} \cdot \text{м}^3/\text{с}$)	δD_{b0}	5.0
Исходный размер зерна (мкм)	d_0	0.2
Вектор Бюргерса ($\text{м} \cdot 10^{10}$)	b	2.56
Ширина границы	δ	$2b$
Атомный объем ($\text{см}^3 \cdot 10^{23}$)	Ω	1.18
Температура плавления (К)	T_m	1356
Модуль сдвига	$G\Omega/kT$	50
Радиусы атома (иона) меди (нм)	r_1	0.128; 0.098 ⁺ ; 0.08 ^{2+ *}
Отношение исходной и пороговой мощности стыковых дисклинаций	ω_0/ω^*	10
Время отжига (с)	t	3600
Относительный свободный объем границы	α	0.35
Критический свободный объем границы	α^*	0.5
Избыточный свободный объем границы в чистой меди	$\Delta\alpha(w)$	$2.3 \cdot 10^{-2}$
Величина объемного расширения при плавлении	ΔV_m	0.043
Удельная теплота плавления	λ	$\lambda \rho b^3 = 1.64 \text{ kT}_m$
Плотность	ρ	
Энтальпия поверхности жидкость-кристалл	$\gamma_{S/L}^0$	$\gamma_{S/L}^0 b^2 = 0.9 \text{ kT}_m$
Энтропия поверхности жидкость-кристалл	$S_{S/L}$	$S_{S/L} b^2 = 0.767k$
Свободная энергия S-фазы границы	γ_0	$\gamma_0 b^2 \sim 1.95 \text{ kT}_m$
Численный параметр	A^1	10
Коэффициент распределения хрома в меди	K	0.4
Радиусы атома (иона) хрома (нм)	r_2	0.127; 0.083 ²⁺ ; 0.064 ^{3+ (*)}

(*) – значения, принятые при моделировании

Изменение относительного свободного объема $\Delta\alpha(C_b)$ границы связано с концентрацией примесных атомов C_b на границе зерна соотношением:

$$\Delta\alpha(C_b) = (\Delta V/V_m)C_b, \quad (6.2.4)$$

где ΔV_m – скачок объема при плавлении, ΔV – изменение свободного объема границы, приходящееся на один атом примеси. Для атомов примеси замещения величина ΔV определяется разностью объемов атомов примеси V_2 и собственных атомов границы V_1

$$\Delta V = (V_2 - V_1)/V_1 = 1 - (r_2/r_1)^3, \quad (6.2.5)$$

для атомов примеси внедрения

$$\Delta V = V_2/V_1 = (r_2/r_1)^3. \quad (6.2.6)$$

Концентрацию атомов C_b в границах зерен можно выразить через объемную концентрацию C с помощью коэффициента распределения K :

$$C_b = \alpha C/K. \quad (6.2.7)$$

Подставляя в выражение для ТНР чистых металлов (6.2.1) 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 (6.2.1). Для ТНР в металле с примесями, соответственно, вместо χ_1 , χ_2 и z следует подставить параметры металлов с примесями χ_1^c , χ_2^c и z^c , соответственно.

Величины χ_1^c , χ_2^c и z^c вычисляются по формулам (6.2.1) 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

$$\frac{T_r^{(1)}(C)}{T_m} = \frac{Q_b/kT_m - \chi_1[\Delta\alpha(C_b) + \Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{-\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\}]}{\ln z - \chi_2[\Delta\alpha(C_b) + \Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{-\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\}]} \quad (6.2.8)$$

Выражение для ТНР сплавов с примесными атомами, уменьшающими свободный объем границы, имеет вид

$$\frac{T_r^{(2)}(C)}{T_m} = \frac{Q_b/kT_m - \chi_1[\Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\} - \Delta\alpha(C_b)]}{\ln z - \chi_2[\Delta\alpha(w^\Sigma) \exp\{\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\} - \Delta\alpha(C_b)]} \quad (6.2.9)$$

6.2.4. Сопоставление с экспериментом

Как известно, коэффициент распределения хрома в меди равен ~ 0.4 . Это означает, что хром стремится сегрегировать на границах зерен. Известно также, что атомы хрома имеют размер меньший, чем размер атомов меди (см. табл. 6.2.1). Таким образом, введение хрома в

медь должно приводить к увеличению свободного объема в границах зерен и, в соответствии с (6.2.8), 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 (6.2.8), используемое для расчета температуры начала рекристаллизации, входит, на первый взгляд, 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. 6.2.1. Все параметры образуют четыре группы. В первую входят хорошо известные термодинамические, упругие и диффузионные константы чистой меди. Во вторую группу – параметры, связанные с термодинамическими и диффузионными свойствами границ зерен в меди. В третью группу входят параметры, заданные в модели рекристаллизации чистых металлов и проверенные для чистой меди при $t=3600$ с: $\omega_0/\omega^* \approx 10$, $d_0=0.2$ мкм.

Таким образом, «свободными» параметрами, которые нуждаются в определении, 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 (6.2.1) для температуры начала рекристаллизации чистой меди T_r/T_m

$$\Delta\alpha(w) = \frac{Q_b - (T_r / T_m) \ln z^*}{\chi_1 - (T_r / T_m) \chi_2}. \quad (6.2.10)$$

Подставляя в (6.2.10) указанные в табл. 6.2.1 значения параметров и характерную для меди величину $T_r/T_m=0.334$, получим $\Delta\alpha(w)=2.3 \cdot 10^{-2}$.

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 ионный радиус примеси зависит от многих факторов: от ионного радиуса материала матрицы, от зарядов ионов и т.д. Поэтому они могут изменяться в достаточно широких пределах. Из нескольких приведенных в литературе табличных значений мы выбрали $r_1=0.08$ нм и

$r_2=0.064$ нм. Подставляя эти значения в выражение для температуры рекристаллизации при остальных параметрах из табл. 6.2.1, можно определить значение $T_r(C)$ при любой малой концентрации хрома и, в частности, при $C=0.3\%$ и 0.4% (см. табл. 6.2.2). Выражение (6.2.8) позволяет также вычислить T_r при различных временах отжига (см. табл. 6.2.3) чистой меди и сплавов системы Cu-Cr. Хорошее соответствие полученных теоретических и экспериментальных значений T_r (см. табл. 6.2.3) при наличии лишь одного подгоночного параметра свидетельствует о разумности предложенной модели.

Таблица 6.2.2. Экспериментальные и теоретические значения температуры рекристаллизации в сплаве системы Cu-Cr с различной концентрацией хрома

Параметры сплава					Теория	Эксперимент
C, %	C _b , %	$\Delta\alpha$ (C)	$\Delta\alpha^Z$ (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 6.2.3. Экспериментальные и теоретические значения температуры начала рекристаллизации в НМК меди М1 и НМК хромовых бронзах

Материал	время отжига, мин	Эксперимент		Теория
		T_r , °C	T_r^{exp}/T_m	T_r^{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

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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

Б.С. Бокштейн, И.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1986. 224 с.

С.З. Бокштейн, С.С. Гинзбург, С.Т. Кишкин и др. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов. – М.: Металлургия, 1987. 272 с.

В.Т. Борисов, В.М. Голиков, Г.В. Щербединский. О связи коэффициентов диффузии с энергией границ зерен. // Физика металлов и металловедение. 1964. Т. 17. Вып. 6. С. 881.

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

Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. Движение макроскопических включений в твердых телах. – М.: Металлургия, 1971. 344 с.

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

С.С. Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. 568 с.

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

В.К. Григорович. Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988. 296 с.

В.И. Елагин. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М.: Металлургия, 1975. 248 с.

Дж. Займан. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. – М.: Мир, 1982. 592 с.

О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. 213 с.

И. Каур, В. Густ. Диффузия по границам зерен и фаз. – М.: Машиностроение, 1991. 448 с.

Ю.Р. Колобов. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.

Ч.В. Копецкий, А.Н. Орлов, Л.К. Фионова. Границы зерен в чистых материалах. – М.: Наука, 1987. 158 с.

В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник, А.И.Федоренко. Структура межкристаллитных и межфазных границ. – М.: Металлургия. 1980. 256 с.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах. / Под ред. Б.С.Бокштейна. – М.: Наука, 1988. 272 с.

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

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

В.Н. Чувильдеев. Микромеханизм самодиффузии в расплавах металлов. Ч. 1. Модель самодиффузии. Ч. 2. Энергия и энтропия поверхности жидкость-кристалл. // Расплавы. 1996. № 2. С. 9, № 3. С. 3.

А.Л. Эфрос. Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. литературы, 1982. 176 с.

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

M.W. Grabski, R. Korski. Grain boundary as sinks for dislocations. // Phil. Mag. 1970. V. 22, No. 178. P. 707.

W. Lojkowski. On the spreading of grain boundary dislocations and its effect on grain boundary properties. // *Acta Metall.* 1991. V. 39, No. 8. P. 1891.

N.F. Mott. Slip at grain boundaries and grain growth in metals. // *Proc. Phys. Soc.* 1948. V. 60. P. 391.

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

P.H. Pumphrey, H. Gleiter. On the structure of non-equilibrium high-angle grain boundaries. // *Phil. Mag.* 1975. V. 32, P. 881.

A. Seeger, G. Schottky. Die Energie und der elektrische widerstand von grosswinkelkorngrenzen in metallen. // *Acta Metall.* 1959. V. 7, No. 7. P. 495.

T. Watanabe. Key issues of grain boundary engineering. // *Mater. Sci. Forum.* 1997. V. 243-245. P. 21.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

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

c_p – теплоемкость при постоянном давлении;

C – концентрация примеси;

C_b – концентрация примеси на границах;

C_v – объемная концентрация примеси;

d – характерный размер зерна;

$\dot{d}$ – скорость роста зерен;

D_b – коэффициент зернограницной диффузии;

D_{b0} – предэкспоненциальный множитель коэффициента зернограницной диффузии;

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

D_b^* – коэффициент диффузии в неравновесной границе;

D_L – коэффициент диффузии в расплаве;

D_{L0} – предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии в расплаве;

D_v – коэффициент объемной диффузии;

D_{v0} – предэкспоненциальный множитель коэффициента объемной диффузии;

e – истинная деформация;

G – модуль сдвига;

k – постоянная Больцмана;

K – модуль всестороннего сжатия;

K_c – коэффициент распределения;

M – миграционная подвижность границ;

M_b – подвижность межзеренных границ;

M_p – подвижность дислокаций ориентационного несоответствия;

M_ϕ – подвижность межфазных границ;

M_ω – подвижность стыковых дисклинаций;

N – число циклов равноканального углового прессования;

P – гидростатическое давление;

P_m – движущие силы миграции;

Q_b – энергия активации зернограницной диффузии;

Q_b^* – энергия активации диффузии в неравновесной границе;

Q_L – энергия активации диффузии в расплаве;
 Q_v – энергия активации объемной диффузии;
 r – ионный радиус атома металла;
 r_B – радиус диффузионного влияния дислокаций;
 r_d – радиус делокализации дислокации в границе зерна;
 r_L – размер островка L-фазы;
 R – характерный размер R-ячейки границы;
 S_b – энтропия границ зерен;
 S_b^c – конфигурационная энтропия границ зерен;
 S_b^+ – энтропия неравновесных границ зерен;
 $S_m^{(1)}$ – конфигурационная энтропия плавления;
 $S_m^{(2)}$ – колебательная энтропия плавления;
 S_m – полная энтропия плавления;
 $S_{S/L}$ – энтропия поверхности раздела жидкость-кристалл;
 t_d – время делокализации дислокации в границе зерна;
 t_R – длительность «инкубационного периода» рекристаллизации
 t_{r1} – время диффузионного влияния дислокаций;
 t_{r2} – время диффузионного ухода из границ скользящих компонент делокализованных дислокаций;
 t_{r3}, t_3 – время диффузионного ухода из границ сидячих компонент делокализованных дислокаций;
 T – температура;
 T_1 – температура начала рекристаллизации;
 T_m – температура плавления;
 V_b – свободный объем границ зерен;
 V_m – скорость миграции границ;
 V^S – избыточный (дополнительный) свободный объем границы;
 V^+ – приращение свободного объема границы;
 V^* – активационный объем процесса самодиффузии в границе зерна;
 w_n – плотность нормальных компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций;
 w_t – плотность скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций;

w_t^0 – начальная плотность скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций;

α – относительный свободный объем границы зерна;

α_L – объемная доля островков L-фазы;

α_S – объемная доля островков S-фазы;

α_T – линейный коэффициент теплового расширения;

α^+ – приращение относительного свободного объема границы зерна;

α^* – критический свободный объем;

β – объемный коэффициент теплового расширения;

β_L – объемный коэффициент теплового расширения расплава;

β_S – объемный коэффициент теплового расширения твердой фазы;

γ_0 – энергия S-фазы границы;

γ_b – свободная энергия границ зерен;

γ_b^0 – энтальпия границ зерен;

γ_b^0 – избыточная энергия неравновесных границ зерен;

γ_b^{0+} – энтальпия неравновесных границ зерен;

$\gamma_{S/L}$ – энергия поверхности раздела жидкость-кристалл;

$\gamma_{S/L}^m$ – энергия поверхности раздела жидкость-кристалл при температуре плавления;

$\gamma_{S/L}^0$ – энтальпия поверхности раздела жидкость-кристалл;

δ – толщина (ширина) границы зерна;

Δb – вектор Бюргерса дислокаций ориентационного несоответствия;

Δb_n – нормальные компоненты вектора Бюргерса делокализованных дислокаций;

Δb_t – скользящие компоненты вектора Бюргерса делокализованных дислокаций;

Δc_p – скачок теплоемкости при плавлении;

ΔV – изменение свободного объема границы при введении в нее одного атома примеси;

ΔV_m – скачок объема при плавлении;

$\Delta \alpha$ – избыточный свободный объем границы зерна;

$\Delta \gamma_b$ – приращение энергии неравновесных границ зерен;

ε – относительная деформация;

$\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации;

$\dot{\varepsilon}_b$ – скорость зернограничной деформации;

θ – угол разориентировки границ зерен;

θ_D – температура Дебая;

λ – удельная теплота плавления;
 ν – коэффициент Пуассона;
 ν_D – дебаевская частота колебаний атомов;
 ξ – численный коэффициент, характеризующий степень однородности деформации;
 ρ – плотность;
 ρ_b – плотность дислокаций ориентационного несоответствия в границе;
 ρ_b^0 – начальная плотность дислокаций ориентационного несоответствия в границе;
 σ – внешнее сдвиговое напряжение;
 σ_i – поля внутренних напряжений, создаваемые распределенными в границах зерен дефектами;
 Σ – обратная плотность решетки совпадающих узлов;
 χ – доля внутризеренной деформации;
 χ_b – доля зернограницного проскальзывания в общей деформации;
 χ_v – доля внутризеренного дислокационного скольжения в общей деформации;
 ω_0 – исходная мощность стыковых дисклинаций;
 ω^* – пороговая мощность стыковых дисклинаций;
 ω^Σ – суммарная плотность дефектов в границе зерна металла с примесями;
 Ω – атомный объем;
 ε_b – вклад (доля) зернограницной деформации в общей деформации;
 ε_v – вклад внутризеренного скольжения в общей деформации.

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

СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОГО
ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Под общей редакцией В.Н. Чувильдеева

Учебное пособие

Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс

Уч.-изд. л. 14.2. Усл. печ. л. 11. Заказ . Тираж 300.

Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского

603950, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23.

Типография Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского

Лицензия № 18-0099 от 04.05.2001 г.

603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.