

01;05.1

## **Анализ влияния вакансий деформационного происхождения на диффузионные свойства неравновесных границ зерен**

© В.Н. Перевезенцев, А.С. Пупынин

Нижегородский филиал Института машиноведения

им. А.А. Благоднарова РАН

E-mail: pevn@uic.nnov.ru, pupyinin@phys.unn.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2010 г.

Проанализирована кинетика изменения диффузионных свойств неравновесных границ зерен, связанного с поглощением границами вакансий, образующихся в процессе пластической деформации материала. Показано, что сток деформационных вакансий на границы зерен может приводить к увеличению на 1–2 порядка коэффициента зернограничной диффузии. Получено приближенное аналитическое выражение, описывающее зависимость величины коэффициента диффузии по неравновесным границам от степени и скорости деформации.

Известно, что субмикро- и нанокристаллические (СМНК) материалы, полученные методами интенсивной пластической деформации, обладают целым рядом уникальных свойств [1]. В частности, прочность таких материалов в разы превосходит прочность их крупнокристаллических аналогов. Улучшение свойств СМНК-материалов связано не только с измельчением зерна. Экспериментально установлено, что границы зерен (ГЗ) в таких материалах находятся в сильно неравновесном состоянии вследствие поглощения ими в процессе пластической деформации решеточных дефектов (вакансий и дислокаций). Хорошо известен тот факт, что коэффициент зернограничной диффузии в СМНК-материалах на 1–2 порядка превышает соответствующее значение в крупнозернистых материалах [2]. Именно поэтому в СМНК-материалах наблюдаются такие явления, как ускоренная ползучесть, высокоскоростная и низкотемпературная сверхпластичность. Степень неравновесности ГЗ принято описывать величиной избыточного свободного объема. В работе [3] из первых принципов было показано, что зависимость

коэффициента диффузии по неравновесным границам от этой величины носит экспоненциальный характер:

$$D_b = D_b^* \exp\left(\frac{K_b v_{b0}}{2kT} \phi\right), \quad (1)$$

где  $D_b^*$  — коэффициент диффузии по равновесным границам [2];  $v_{b0}$  — объем, приходящийся на один зернограницный атом;  $\phi = \Delta v_b / v_{b0}$  — относительный неравновесный объем границы зерна ( $\Delta v_b$  — величина неравновесного избыточного объема, приходящегося на один зернограницный атом);  $K_b$  — коэффициент всестороннего сжатия материала границы;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура. В общем случае величина  $\phi$ , входящая в выражение (1), является функцией времени, скорости деформации, температуры и размера зерна. На основе данного подхода в работах [4,5] были предложены механизмы, приводящие к росту величины  $\phi$  и, как следствие, повышению диффузионной проницаемости неравновесных границ зерен в процессе пластической деформации. Согласно [4,5], увеличение неравновесного избыточного объема может происходить за счет полной или частичной аннигиляции нормальных компонент попавших в ГЗ решеточных дислокаций (РД), осуществляющих внутризеренную деформацию и за счет выделения вакансий ступеньками на ГЗ при совместном развитии внутризеренного дислокационного скольжения и зернограницного проскальзывания [5]. Целью данной работы является анализ влияния стока деформационных вакансий в ГЗ на их диффузионные характеристики.

Рассмотрим поликристалл с размером зерна  $d$ , имеющий „бамбуковую“ структуру. Для описания процесса генерации точечных дефектов в процессе деформации воспользуемся результатами работы [6], полученными на основе представлений о генерации деформационных вакансий ступеньками на винтовых дислокациях. В рамках данного подхода скорость генерации вакансий в объеме зерен имеет вид [6]:

$$\dot{C}_{vg}(\varepsilon) = C_v^{st} c_1 \dot{\varepsilon} / 2 \exp(-c_1 \varepsilon / 2), \quad (2)$$

где  $C_v^{st} = k_1 \left(\frac{G\chi}{E_j}\right) \frac{b\dot{\varepsilon}}{D_v \sqrt{\rho^{st}}}$  — стационарное значение концентрации вакансий,  $G$  — модуль сдвига,  $\chi \approx 1.3 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$  — коэффициент, учитывающий, какая доля плотности энергии деформации  $\sigma \dot{\varepsilon}$  идет на образование вакансий [6],  $E_j$  — энергия образования единичной ступеньки на винтовой дислокации,  $b$  — вектор Бюргерса РД,  $D_v$  — коэффициент

диффузии вакансий,  $\rho^{st} = 3.4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$  — стационарное значение плотности дислокаций,  $\dot{\varepsilon}$  — скорость деформации,  $c_1 = 86$ ,  $k_1 = 0.33$  — безразмерные коэффициенты. Заметим, что формула (2) справедлива при  $T > T_{char} = \frac{E_m}{k} 1 / \ln(D_v \rho^{st} \frac{\dot{\varepsilon}}{E_m})$  ( $E_m$  — энергия активации миграции вакансий) [6]. Для алюминия величина  $T_{char}$  составляет примерно 240 К. Кинетика изменения величины относительного неравновесного избыточного объема  $\phi$  границы зерна при поглощении вакансий из объема зерен описывается уравнением [4,5]:

$$\dot{\phi} = \Omega_v / \delta_0 (BC_v(x=0) - A_0 \exp(\alpha_d \phi)), \quad \phi(t=0) = 0, \quad (3)$$

где слагаемые  $BC_v(x=0)$  и  $A_0 \exp(\alpha_d \phi)$  описывают процессы поглощения решеточных вакансий границей зерна и генерации вакансий границей соответственно [4]. Здесь  $B = a\omega \exp(\frac{\Delta F}{kT})$  — частота колебаний атомов в кристаллической решетке,  $a$  — межатомное расстояние,  $\Delta F$  — свободная энергия активации перескока атома из объема зерна в локализованную вакансию,  $A_0 = (\omega_b/a^2) \exp(-(F_{vf}^{cr} + \Delta F + 0.5K_b \Delta v_b^*)/kT)$ ,  $F_{vf}^{cr}$  — свободная энергия образования решеточной вакансии,  $\Delta v_b^*$  — величина равновесного избыточного объема ГЗ [3],  $\alpha_d = K_b v_{b0}/2kT$ ,  $\Omega_v$  — объем вакансии,  $\delta_0$  — толщина границы. Для получения зависимости коэффициента зернограницной диффузии от степени деформации  $D_b(\varepsilon)$  уравнение (3) необходимо дополнить уравнением диффузии для деформационных вакансий с соответствующими начальными и граничными условиями:

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} + \dot{C}_{vg}(\varepsilon), \quad (4a)$$

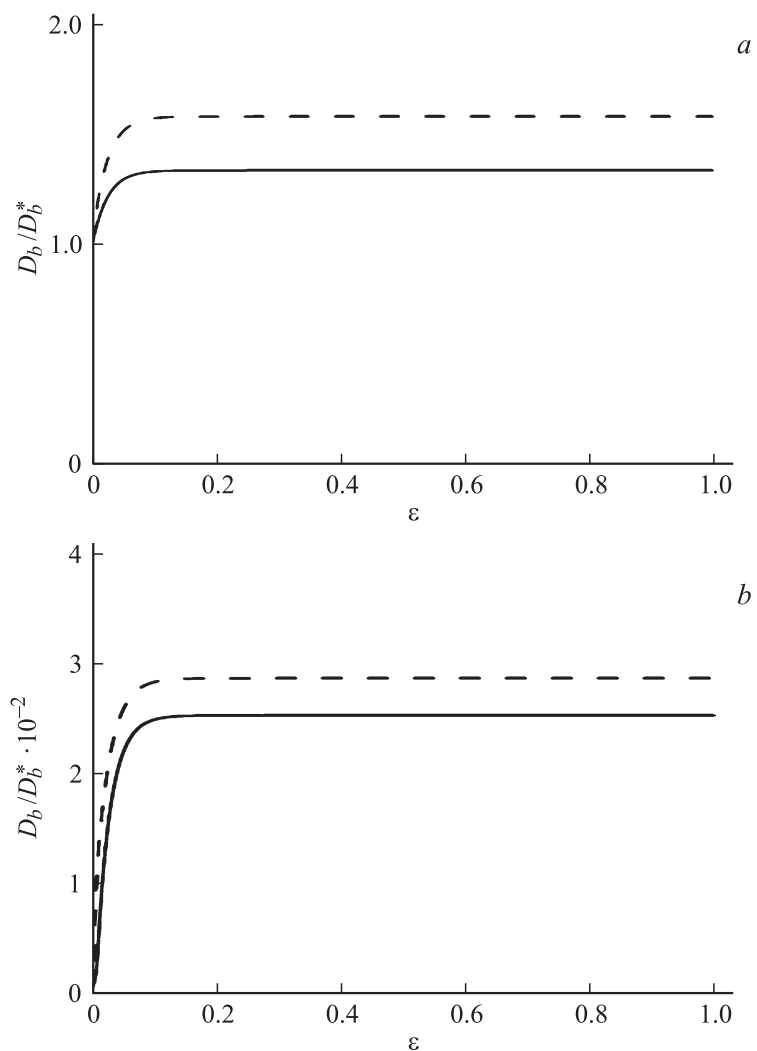
$$C_v(x, t=0) = 0, \quad (4б)$$

$$D_v \frac{\partial c_v}{\partial x} = BC_v(x=0) - A_0 \exp(\alpha_d \phi), \quad (4в)$$

$$\left. \frac{\partial C_v}{\partial x} \right|_{x=d/2} = 0. \quad (4г)$$

Уравнение (4в) описывает поток вакансий вблизи границы, а уравнение (4г) учитывает тот факт, что в центре зерна стоки для вакансий отсутствуют.

Численное решение полученной системы уравнений (1)–(4) проводилось для чистого алюминия при следующих характерных параметрах:  $a = 2.86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $\delta = 2a$ ,  $\Omega_v = a^3$ ,  $T = 0.5T_m$ ,  $\omega = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,



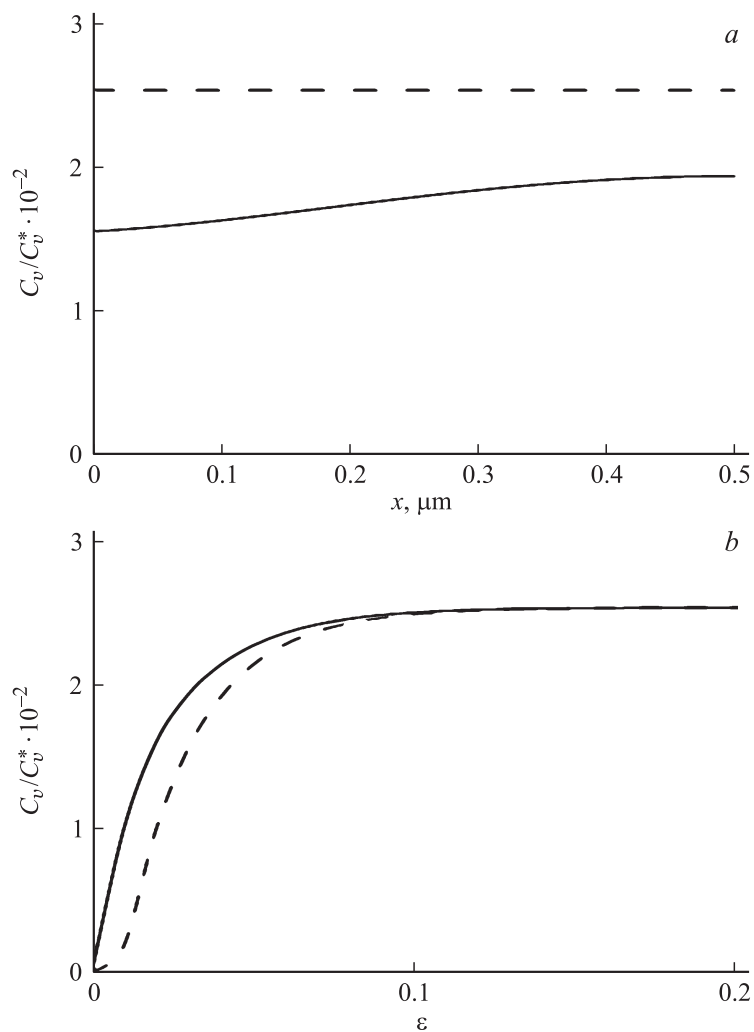
**Рис. 1.** Зависимость коэффициента зернограничной диффузии  $D_b$  в модельном поликристалле алюминия с размером зерна  $d = 1 \mu\text{m}$  от степени деформации  $\varepsilon$  при скорости деформации  $\dot{\varepsilon} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  и различных температурах деформирования:  $a$  —  $T = 0.5T_m$ ,  $b$  —  $T = 0.4T_m$ . Штриховая линия на обоих графиках получена с помощью аналитического выражения (6).

$H_{vf}^{cr} = 10kT_m$ ,  $S_{vf}^{cr} = 4k$ ,  $H_{vm}^{cr} = 8kT_m$ ,  $S_{vm}^{cr} = 3k$ ,  $H_b^0 = 1.3kT_m$ ,  $S_b^0 = k$ ,  $\Delta F \approx 8kT_m$ . На рис. 1, *a*, *b* сплошными линиями представлены рассчитанные зависимости  $D_b(\varepsilon)$ , полученные для поликристалла с размером зерна  $d = 1 \mu\text{m}$  при скорости деформации  $\dot{\varepsilon} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  и температурах  $T_1 = 0.5T_m$  и  $T_2 = 0.4T_m$ . Как видно из представленных графиков, коэффициент ЗГ диффузии с ростом степени деформации выходит на насыщение. При температуре  $0.5T_m$  стационарное значение  $D_b$  ненамного отличается от величины коэффициента диффузии по равновесным границам. Связано это с тем, что при данной температуре большая часть деформационных вакансий аннигилирует на дислокациях и их плотность  $C_v$  вблизи границы мала. При понижении температуры до  $0.4T_m$  коэффициент ЗГ диффузии увеличивается примерно на два порядка по сравнению с равновесным значением.

На рис. 2 показаны концентрационные профили вакансий (рис. 2, *a*) на неустановившейся ( $\varepsilon = 3\%$ ) и установившейся ( $\varepsilon = 20\%$ ) стадии деформации соответственно, а также концентрации вакансий вблизи границы (пунктирная линия) и в центре зерна (сплошная линия) в зависимости от величины  $\varepsilon$  (рис. 2, *b*). Видно, что на начальной стадии деформации существует лишь небольшое различие между концентрацией вакансий вблизи границы  $C_v(x=0)$  и вдали от нее  $C_v(x=d/2)$ . При  $\varepsilon \approx 3\%$  величина  $C_v(x=0)$  вблизи ГЗ приблизительно на 20% меньше концентрации вакансий вдали от ГЗ (рис. 2, *a*). С увеличением степени деформации оно постепенно исчезает (рис. 2, *b*), и в установившемся режиме деформирования концентрация деформационных вакансий практически перестает зависеть от расстояния до границы (рис. 2, *a*, штриховая линия).

Слабое различие между концентрацией вакансий вблизи границы и в объеме зерна позволяет получить приближенную аналитическую зависимость коэффициента диффузии по неравновесным ГЗ от степени и скорости пластической деформации. Предположим, что в каждый момент времени между ГЗ и прилегающим к ней объемом устанавливается локальное равновесие, т.е. скорости испускания и поглощения вакансий границей выравниваются. Тогда, полагая в (3)  $\dot{\phi} = 0$ , получим связь между значением коэффициента ЗГ диффузии  $D_b$  и величиной пересыщения вакансий  $C_v(\varepsilon)/C^*$  в приграничном слое  $x=0$  ( $C^*$  — равновесная концентрация вакансий):

$$D_b = D_b^* \left( 1 + \frac{c_v(\varepsilon)}{C^*} \Big|_{x=0} \right). \quad (5)$$



**Рис. 2.** *a* — профили концентрации  $C_v(x)$  на неустановившейся ( $\epsilon = 3\%$ , сплошная линия) и установившейся ( $\epsilon = 20\%$ , штриховая линия) стадиях деформации соответственно; *b* — зависимости концентрации деформационных вакансий вблизи ГЗ  $C_v(x=0)$  (пунктирная линия) и вдали от нее  $C_v(x=d/2)$  (сплошная линия) от степени пластической деформации  $\epsilon$ , полученные при  $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  и  $T = 0.4T_m$ .

Воспользовавшись отмеченным выше обстоятельством, т.е. тем, что  $C_v(\varepsilon)|_{x=0} \approx C_v(\varepsilon)$ , и подставляя в (5) в качестве  $C_v(\varepsilon)$  зависимость, найденную в работе [6], получим:

$$D_b(\varepsilon) \approx D_b^* \left[ 1 + k_1 \left( \frac{G\chi}{E_j} \right) \frac{b\varepsilon}{c^* D_v \sqrt{\rho^{st}}} (1 - e^{-c_i \varepsilon/2}) \right]. \quad (6)$$

Как видно из рис. 1,  $a$ ,  $b$ , зависимости  $D_b(\varepsilon)$ , рассчитанные на основе выражения (6) (пунктирные линии) и полученные численно, слабо отличаются (в пределах достигаемой в настоящее время на эксперименте точности измерения  $D_b$ ). Таким образом, сделанное выше предположение о локальном равновесии вакансий вблизи ГЗ и объемом зерна можно считать в определенной мере оправданным. Заметим, что линейная зависимость  $D_b$  от скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$  была получена и при анализе других механизмов увеличения степени неравновесности ГЗ при пластической деформации [4,5].

Следует отметить, что развитая в данной работе модель дает разумные значения величины  $D_b$  только в том случае, когда выполняется условие  $C_v(\varepsilon)/C^* < C_{cr}$ , где  $C_{cr}$  — критическое пересыщение вакансиями в приграничной области. В случае нарушения данного условия для более адекватного описания кинетики изменения диффузионных свойств неравновесных границ зерен в процессе пластической деформации необходимо принимать во внимание образование и рост пор.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-97032 р\_поволжье\_a).

## Список литературы

- [1] *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
- [2] *Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П.* и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
- [3] *Перевезенцев В.Н.* // ФММ. 2002. Т. 93. № 3. С. 15–19.
- [4] *Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С., Свирина Ю.В.* // ФММ. 2005. Т. 100. № 1. С. 17–23.
- [5] *Perevezentsev V.N., Pupyinin A.S., Svirina J.V.* // Mater. Sci. Eng. A. V. 410–411. P. 273–276.
- [6] *Detemple K., Kanert O., De Hosson J.Th.M., Murty K.L.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 1. P. 125–133.