

# Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов

## (Обзор)

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

(Поступил в Редакцию 21 июля 2006 г.

В окончательной редакции 20 октября 2006 г.)

Обзор посвящен проблеме влияния границ зерен на деформационные и прочностные свойства поли-, микро- и нанокристаллических материалов (в основном металлических). Приведены основные экспериментальные факты и механизмы, касающиеся дислокационной структуры и механического поведения указанных материалов в широких областях температур и размеров зерен. Проведен теоретический анализ найденных на опыте закономерностей на основе уравнений дислокационной кинетики, учитывающих свойства границ зерен как барьеров, источников и стоков для дислокаций, а также мест, где происходит их аннигиляция. В рамках дислокационно-кинетического подхода детально обсуждается возникновение соотношений Холла–Петча для зависимостей предела текучести и напряжений течения от размера зерен и отклонений от этого соотношения в нано- и микрокристаллических материалах. С точки зрения кинетики дислокаций проанализированы явления охрупчивания микро- и нанокристаллических материалов при низких температурах и их сверхпластическая деформация при повышенных температурах.

PACS: 62.25.+g, 62.20.Fe, 61.72.Cc

### Содержание

#### Введение

1. Механизмы деформации микро- и нанокристаллических материалов
  - 1.1. Соотношение Холла–Петча
  - 1.2. Дислокационный механизм микро- и нанопластичности
  - 1.3. Зернограничная деформация
  - 1.4. Прочность и пластичность микро- и наноматериалов
  - 1.5. Дислокационно-кинетический подход к анализу микро- и нанопластичности
2. Уравнения эволюции плотности дислокаций в поликристаллических материалах
3. Эффект Холла–Петча
  - 3.1. Поликристаллические металлы
  - 3.2. Микронные и субмикронные структуры
  - 3.3. Нанокристаллические материалы
  - 3.4. Обратное соотношение Холла–Петча
4. Хрупкость и сверхпластичность микро- и нанокристаллических материалов
  - 4.1. Равномерная деформация и предел прочности
  - 4.2. Сверхпластическая деформация

#### Заключение

### Введение

Поликристаллические металлические и керамические материалы широко применяются в настоящее время в технике и промышленности. Повышенный интерес к ним в последние десятилетия вызван особыми их

свойствами при уменьшении размера зерен  $d$  в материале до  $1\text{--}10\ \mu\text{m}$  (микрокристаллические (МК) материалы [1,2]) или еще меньше — до  $10\text{--}100\ \text{nm}$  (нанокристаллические (НК) материалы [3–6]). Промежуточное положение занимают субмикронные материалы с размером кристаллитов  $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$ . При таких размерах зерен и температурах  $T > 0.3 T_m$  ( $T_m$  — температура плавления) рассматриваемые материалы приобретают свойство сверхпластичности, т.е. способность деформироваться при растяжении, не разрушаясь, до деформаций  $10^2\text{--}10^4\%$  [7–14]. С другой стороны, при низких и умеренных температурах они имеют на порядок более высокую по сравнению с крупнозернистыми ( $d > 10\ \mu\text{m}$ ) образцами прочность. Таким образом, материалы со сверхмелким зерном обладают целым спектром полезных прочностных и технологических свойств. Этим обстоятельством объясняется большой интерес исследователей к физическим механизмам, определяющим эти их свойства, и к особенностям механического поведения рассматриваемых материалов [11–26].

В настоящее время разработан ряд эффективных методов получения материалов с ультрамелким зерном как для исследовательских, так и для промышленных целей [1–6]. Их можно разбить на несколько групп. В первую группу входят порошковые технологии [1–3], когда исходный металл или сплав предварительно измельчается, например, распылением расплава или размолотом в шаровой мельнице, а затем компактируется; в результате образуется поликристаллический агрегат. Вторую группу составляют методы осаждения атомов из газовой фазы на подложку или электроосаждения их из

раствора электролита [5]. Полученные такими способами МК- и НК-материалы обладают рядом недостатков, обусловленных тем, что при их компактировании и осаждении границы микро- и нанозерен аккумулируют примеси и поры, что сказывается в той или иной степени на свойствах этих материалов.

Результатом применения описанных выше методов является формирование МК- и НК-материалов, зеренная структура которых содержит полный спектр большеугловых границ. Существует еще один метод, результатом применения которого является образование ультрамелкозернистых материалов, получивших название наноструктурированных. В последнее десятилетие этому методу уделяется большое внимание, поскольку он лишен недостатков, характерных для порошковых методов и методов осаждения на подложки. Основу метода составляет интенсивная пластическая деформация исходного крупнозернистого материала с целью создания в нем пространственно неоднородной дислокационной структуры, фрагментирующей материал на сильно разориентированные кристаллические блоки (субзерна) размером 100–500 nm [6]. В отличие от других методов субзеренная структура, созданная интенсивной деформацией, содержит не только большеугловые границы, но и какую-то часть ( $\approx 10\%$ ) малоугловых границ.

Существует несколько модификаций этого метода, удобных для получения наноструктурированных материалов для лабораторных исследований (например, методы волочения и прокатки или метод наковален Бриджмена), но особый интерес исследователей вызывает получение рассматриваемых материалов методом равноканального углового прессования (РКУП) [6]. Его преимуществами по сравнению с другими методами интенсивной деформации являются сохранение формы исходного материала после его одно- или многократного продавливания через канал угловой формы и возможность получения больших объемов наноструктурированных материалов.

В настоящем обзоре в рамках дислокационно-кинетического подхода, в основе которого лежат уравнения дислокационной кинетики, последовательно проанализированы экспериментальные данные по пластической деформации поликристаллических материалов при варьировании размеров зерен в широких пределах — от нескольких нанометров до сотен микрометров. Целью анализа является установление количественной связи между плотностью дислокаций в нано-, микро- и обычных поликристаллических материалах и деформацией, а также анализ влияния границ зерен и их размеров на параметры прочности (пределы текучести  $\sigma_y$  и прочности  $\sigma_u$ ) и пластичности (величина равномерной деформации  $\varepsilon_u$ ) этих материалов в зависимости от температуры и скорости деформирования.

В разделе 1 обсуждаются основные экспериментальные факты и физические механизмы, касающиеся прочности и пластичности МК- и НК-материалов. В разделе 2 сформулированы кинетические уравнения для средней

плотности дислокаций в поликристалле с учетом кинетических особенностей границ зерен как барьеров, источников и стоков для дислокаций, а также мест, где происходит их аннигиляция. В последующих разделах с помощью указанных уравнений проанализированы имеющиеся в литературе данные по соотношениям Холла–Петча (раздел 3) и кривым деформационного упрочнения (раздел 4) МК- и НК-материалов. Акцент сделан на количественной стороне вопроса, а именно на анализе влияния размеров зерен на ключевые параметры прочности и пластичности этих материалов. В Заключении подведены итоги анализа.

## 1. Механизмы деформации микро- и нанокристаллических материалов

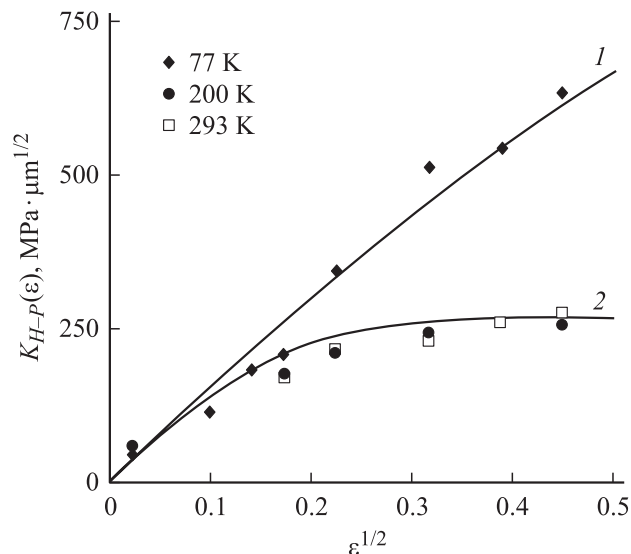
1.1. Соотношение Холла–Петча. О повышенной прочности поликристаллических материалов по сравнению с монокристаллическими свидетельствует эмпирическое соотношение Холла–Петча (ХП) для зависимостей предела текучести  $\sigma_y$  и твердости  $H$  от размера зерна  $d$  в поликристаллических материалах [27–34]

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}, \quad H = H_0 + K_H d^{-1/2}, \quad (1)$$

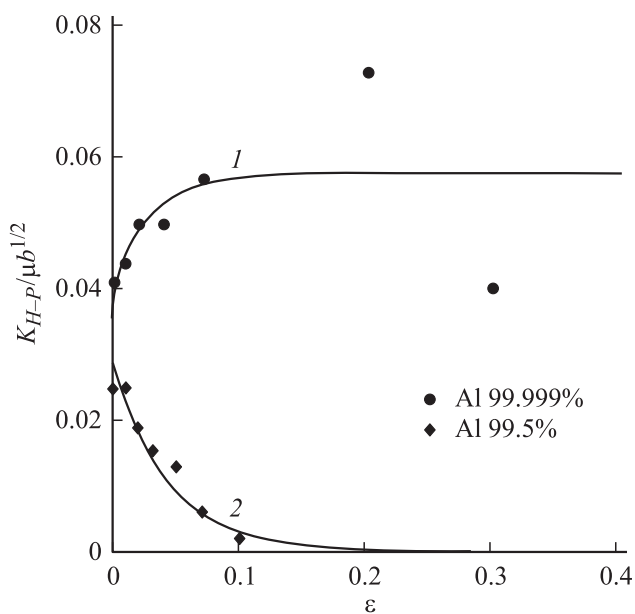
где  $K_y$  и  $K_H$  — коэффициенты ХП; предполагается, что параметры  $\sigma_0$  и  $H_0$  соответствуют пределу текучести и твердости монокристалла. Сейчас существуют две основные точки зрения на механизм возникновения соотношений (1).

Согласно первой из них, сформулированной на начальном этапе разработки дислокационной теории прочности кристаллических тел, повышенная прочность поликристаллов и возникновение соотношений (1) обусловлены эстафетным механизмом передачи скольжения от одного зерна к другому [27]. Границы зерен выступают при этом в качестве барьеров для плоских скоплений дислокаций, вызывающих концентрацию напряжений и активизацию дислокационных источников в соседних зернах. Таким образом, эстафетный механизм претендует на объяснение закона ХП на начальном этапе пластической деформации поликристаллического агрегата, на пределе его текучести. В качестве такового обычно выбирают напряжение  $\sigma_{0,2}$ , соответствующее величине пластической деформации  $\varepsilon = 0.2\%$ .

Последующие эксперименты [30–34] показали, что закон ХП (1) выполняется и для напряжений  $\sigma$ , значительно превышающих предел текучести. При этом найдено, что коэффициент  $K_{H-P} = \partial\sigma/\partial(d^{-1/2})$  является возрастающей функцией степени деформации (рис. 1, 2), но может и снижаться с ростом величины деформации (кривая 2 на рис. 2). Для объяснения этих фактов в [33–35] был предложен другой (отличный от эстафетного) физический механизм для объяснения появления соотношений (1). Согласно ему, в поликристалле при



**Рис. 1.** Изменение коэффициента ХП в поликристаллическом Al 99.98% с деформацией  $\epsilon$  и температурой  $T$  в координатах  $K_{H-P} - \epsilon^{1/2}$ . Экспериментальные точки — данные [31], кривые 1 и 2 получены согласно выражению (8).



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента ХП в поликристаллических Al 99.998% и Al 99.5% от деформации  $\epsilon$  в координатах  $K_{H-P}/\mu b^{1/2} - \epsilon$  ( $\mu$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса). Экспериментальные точки — данные [126], кривые 1 и 2 получены согласно выражениям (9) и (11) соответственно.

данной степени деформации накапливается (аккумулируется) значительно больше дислокаций, чем в монокристаллическом образце, ввиду того, что длина свободного пробега дислокаций в поликристалле ограничена размером зерен. Кроме того, границы зерен являются источником дислокаций [36]. Действительно, из экспериментов [32–34,37,38] следует, что плотность дисло-

каций в поликристаллическом материале при данной степени деформации тем больше, чем меньше размер кристаллитов. В результате этого поликристаллический агрегат имеет более высокую прочность и твердость, чем монокристаллический образец.

Для понимания особенностей пластической деформации МК- и НК-материалов нужно знать, какой из рассмотренных выше механизмов (эстафетный или аккумуляционный) определяет их повышенную по сравнению с монокристаллами прочность и твердость. Опыты показывают, что отдельные линии скольжения в поликристалле появляются уже при деформациях порядка  $10^{-3}\%$  [17]. Длина их ограничена размером зерен, и не наблюдается какой-либо закономерной эстафетной передачи линий скольжения от зерна к зерну. В указанном диапазоне микропластических деформаций закон (1) уже выполняется. Приведенные в [17] результаты свидетельствуют о том, что начало пластической деформации поликристаллических сплавов определяется напряжением срабатывания источников дислокаций в границах зерен, а не началом эстафетной передачи скольжения от зерна к зерну. Убедительные экспериментальные свидетельства в пользу дислокационно-аккумуляционного механизма возникновения соотношений (1) приведены в [34,38].

Соотношение ХП выполняется в широком диапазоне размеров зерен (например, в случае микротвердости поликристаллических  $\alpha$ -Fe и Ti от 0.2 до  $100 \mu\text{m}$  [29,30]). Что касается НК-железа, то в [39,40] установлено, что в интервале размеров нанозерен от 60 до 10 nm его микротвердость подчиняется соотношению (1). Аналогичные результаты получены и для поли- и нанокристаллической меди [41], а также для других НК-металлов и сплавов [18–21,42].

В процессе этих исследований была обнаружена и привлекла к себе большое внимание особенность пластической деформации НК-материалов, а именно нарушение соотношения ХП в них, когда размер зерен становится меньше некоторого критического значения  $d_c \approx 10\text{--}15 \text{ nm}$ , при достижении которого предел текучести и твердость наноматериалов начинают снижаться с уменьшением размеров кристаллитов [43–47]. Это нарушение в металлических наноматериалах наблюдается при комнатной температуре, т.е. при температурах порядка  $(0.2\text{--}0.3)T_m$ . Ранее отклонения от закона ХП аналогичного характера с отрицательными значениями коэффициентов ХП были зафиксированы в микрокристаллических металлических [47–54] и керамических [55,56] материалах при температурах  $(0.4\text{--}0.5)T_m$  и  $d_c \approx 1\text{--}10 \mu\text{m}$ .

Чем вызваны разупрочнение НК- и МК-материалов и нарушение соотношений (1) в них при размерах зерен меньше критического? Что касается НК-материалов, то в литературе в настоящее время обсуждается около десятка различных моделей, объясняющих с феноменологических и микроскопических позиций наблюдаемое явление (см. обзоры [24–26,40]). При феномено-

логическом подходе НК-материал рассматривается как двухфазный агрегат, состоящий из твердой (объем зерна) и мягкой (границы зерен) фаз. Поскольку при размерах зерен  $d < d_c \approx 5\text{--}10\text{ nm}$  объем зернограничных областей составляет от нескольких процентов до десятков процентов объема НК-материала, нарушение соотношений (1) связывают с доминирующим вкладом границ зерен в сопротивление деформированию такого материала. С точки зрения двухфазной модели трудно, однако, объяснить, почему в МК-материалах нарушение закона ХП наступает при  $d_c = 1\text{--}10\ \mu\text{m}$  [47,50,51], т.е. при относительном объеме границ зерен порядка  $10^{-3}\%$ .

1.2. Дислокационный механизм микро- и нанопластичности. При микроскопическом подходе нарушение закона ХП в НК-материале связывают со сменой физического механизма деформации, а именно с переходом от дислокационного механизма деформации к вакансионному (например, ползучести Кобла [26,40,57]). В качестве аргумента в пользу недислокационного механизма деформации НК-материалов приводятся также оценки напряжений  $\tau = \mu b/d$  ( $\mu$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса), необходимых для срабатывания дислокационных источников в нанозернах [58,59], и невозможность образования в них плоских скоплений дислокаций одного знака, достаточных, согласно эстафетному механизму, для активизации дислокационных источников в соседних зернах [45]. Например, при  $d = 5\text{ nm}$  и величине  $b = 0.25\text{ nm}$  получаем, что для срабатывания дислокационного источника в таком зерне требуется напряжение порядка теоретической прочности кристалла на сдвиг:  $\tau/\mu \approx 1/20$ . Опыт же показывает, что при указанных размерах кристаллитов НК-материал пластически деформируется при напряжениях, на порядок меньших. Приведенная выше оценка не учитывает, однако, наличия тройных стыков и геометрических выступов и ступенек на границах, играющих роль концентраторов напряжений и источников дислокаций [60].

Еще один аргумент в пользу недислокационного механизма деформации наноматериалов, обсуждаемый в литературе, — это отсутствие дислокаций в нанозернах при электронно-микроскопических, в том числе *in situ* [61], исследованиях деформированных НК-материалов. Дислокации с трудом обнаруживаются и при сверхпластической деформации МК-материалов [62–65], что также часто используется в качестве подтверждения недислокационного механизма сверхпластической деформации этих материалов. Необходимо, однако, учитывать, что их трудно визуально фиксировать в таких ультрамелкозернистых материалах, поскольку каждое зерно содержит обычно не более одной дислокации. Плотность дислокаций в материале в процессе его деформации может быть при этом высокой:  $\rho \approx d^{-2}$ . Например, при  $d = 1\ \mu\text{m}$  и  $10\text{ nm}$  получаем соответственно  $\rho = 10^{12}$  и  $10^{16}\text{ m}^{-2}$ . Наблюдать их в самих зернах практически невозможно, поскольку дислокации, испущенные дислокационным источником из границы

зерна, после перемещения по нему исчезают в противоположной границе. Величина ступеньки (порядка  $b$ ) на поверхности образца, связанная с прохождением одной дислокации, слишком мала, чтобы ее можно было наблюдать в *in situ* экспериментах.

То, что дислокационное скольжение может иметь место в НК-материале, продемонстрировали компьютерные эксперименты по пластическому деформированию НК-никеля [66–68] и других НК-металлов [26,69–71], полученных моделированием их поликристаллической структуры методом молекулярной динамики. Оказалось, что при механическом нагружении никеля с размером кристаллитов  $3\text{--}5\text{ nm}$  наблюдается прохождение частичных дислокаций Шокли по телу нанозерен. Перемещение дислокаций удалось зафиксировать потому, что их движение сопровождается образованием дефектов упаковки, т.е. изменением порядка укладки атомов в кристаллите, что на атомном уровне визуально легко фиксируется в компьютерных экспериментах [66,67]. Эти работы интересны еще и тем, что они не обнаружили каких-либо особенностей в структуре границ нанозерен по сравнению с крупнозернистыми агрегатами, что согласуется с результатами исследования межзеренных границ в НК-палладии [72] и меди [73].

1.3. Зернограничная деформация. Наблюдаемые в компьютерных экспериментах [26,66–71] повороты зерен в НК-металлах находятся в согласии с широко обсуждаемыми в литературе явлениями зернограничного проскальзывания и вращения зерен, сопровождающими пластическую и сверхпластическую деформацию МК- и НК-материалов. Следует заметить, что само явление зернограничного проскальзывания не есть особенность деформации мелкокристаллических агрегатов, оно наблюдается и при высокотемпературной ( $T > 0.5T_m$ ) деформации крупнозернистых образцов и бикристаллов [16,74–76]. Как установлено в этих работах, необходимыми условиями зернограничного проскальзывания кроме повышенной температуры являются кристаллографическое скольжение с выходом линий скольжения (решеточных дислокаций) на границу между проскальзывающими зернами (или испусканием их из этой границы) и наличие разориентации действующих плоскостей скольжения в контактирующих зернах. Чем больше эта разориентация, тем больше величина проскальзывания зерен [75]. О прямой связи зернограничного и внутризеренного скольжения свидетельствует и тот факт, что величина деформации проскальзывания изменяется прямо пропорционально полной деформации, составляя в крупнозернистом материале величину порядка  $10\text{--}70\%$  от полной его деформации [74,75]. В отсутствие внутризеренного скольжения зернограничное проскальзывание за счет движения небольшого количества собственных зернограничных дислокаций недостаточно, чтобы обеспечить наблюдаемые в опытах с бикристаллами [16] взаимные смещения кристаллитов по разделяющей их границе.

Что касается поворотов и вращения зерен, то это явление имеет место и в крупнокристаллических агрегатах. Так, в результате действия механизма так называемого „термического храповика“, обеспечивающего удлинение („рост“) образцов некубических поликристаллических металлов (*U* [77], *Zn* [78]) под действием циклических термических напряжений из-за анизотропии коэффициентов теплового расширения зерен, длина образцов после нескольких тысяч циклов плавных нагревов-охлаждений в интервале температур  $(0.2-0.5)T_m$  увеличивается в 1.5–5 раз в отсутствие внешнего приложенного напряжения. Поперечное сечение образцов при этом соответствующим образом уменьшается. Поскольку размер зерен остается стабильным, это означает, что в результате внутриверного и зернограничного скольжения, вызывающего согласованный поворот зерен, произошла перегруппировка-перетасовка последних в направлении длины образца (при наличии в нем текстуры), что привело к соответствующему уменьшению числа зерен в поперечном сечении образца.

1.4. Прочность и пластичность микро- и наноматериалов. Изготовленные из ультрамелкозернистых МК- и НК-материалов изделия применяются обычно в диапазоне сравнительно низких и умеренных температур, поэтому большое внимание в последнее время уделяется исследованию их прочности и пластичности при температурах  $T < 0.2T_m$ : от 293 К до температур кипения жидкого гелия 4.2 К [79–82]. Из результатов проведенных опытов следует, что при исследуемых температурах величина равномерной деформации до начала образования шейки на растягиваемых образцах закономерно снижается при размерах кристаллитов меньше 1–10  $\mu\text{m}$ , т.е. измельчение зерен сопровождается снижением запаса пластичности и

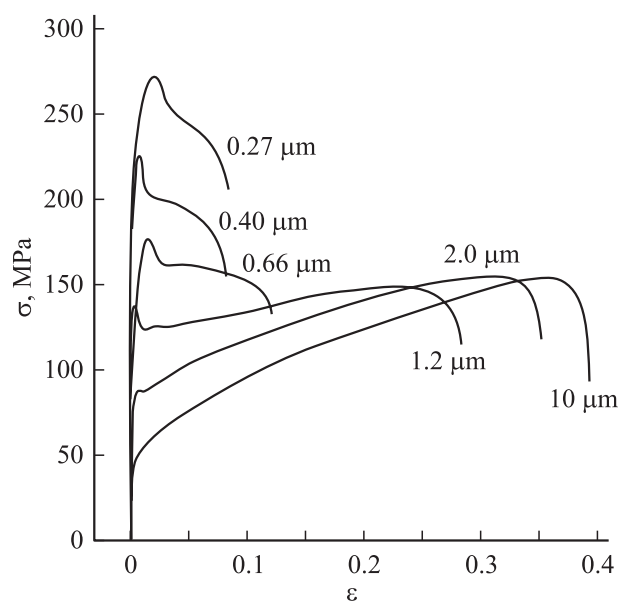


Рис. 3. Кривые растяжения Al 99.3% с различной величиной зерна [83]. Около кривых указан размер зерен.

охрупчиванием микро- и нанокристаллических металлов и сплавов [80,83–85]. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведены кривые растяжения образцов Al 99.3% с различной величиной зерна при 293 К [83]. Видно, что при  $d < 1 \mu\text{m}$  локализация деформации и разрушение образцов наступают практически на пределе текучести.

Еще один аспект исследований этих материалов при указанных температурах, которому в последнее время также уделяется большое внимание, — это термоактивационный анализ их пластической деформации с целью установления физического механизма деформации НК- и МК-материалов при низких и умеренных температурах [79,86–90]. Результаты термоактивационного анализа свидетельствуют в пользу дислокационного механизма пластической деформации этих материалов в рассматриваемом интервале температур.

1.5. Дислокационно-кинетический подход к анализу микро- и нанопластичности. Приведенный выше краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований, касающихся механизма пластической деформации МК- и НК-материалов, показывает, что эти исследования ведутся широким фронтом. Но, несмотря на это, многие вопросы, связанные с проблемой их деформационного поведения, остаются неясными и вызывают дискуссию.

Дискуссионным остается вопрос о роли дислокаций в механизме деформации и высокой прочности НК-материалов, а также о роли дислокаций в механизме их сверхпластической деформации и нарушении соотношения ХП в этих материалах. В связи с последним обстоятельством возникает еще один вопрос: есть ли связь между отклонением от соотношения ХП и механизмом сверхпластической деформации МК- и НК-материалов? Дело в том, что в обоих случаях сопротивление пластическому деформированию указанных материалов становится тем меньше, чем меньше размер кристаллитов. Известно, что при сверхпластической деформации напряжение течения ультрамелкозернистых образцов изменяется с величиной зерна как  $\sigma \sim d^n$ , где  $n = 0.5-1$  [9–12,91], т.е. снижается с уменьшением размера зерен. Аналогичные зависимости найдены и в случае нарушения соотношения ХП в этих материалах [26,45,47].

Очевидно, что особое значение для НК- и МК-материалов имеют границы зерен как барьеры, ограничивающие свободный пробег дислокаций [33–35,92,93], а также как источники [36,60,94–102] и стоки [63,103–105] для дислокаций, поскольку обычный механизм размножения дислокаций на дислокациях леса в них не реализуется. При низких и умеренных температурах емкость границ зерен как стоков для дислокаций ограничена [105,106]. Она может, однако, существенно возрасти при повышенных температурах, если в границах или вблизи них дислокации аннигилируют [65,107,108] с помощью механизмов объемной или зернограничной диффузии, особенно если эта диффузия стимулируется неравновесным характером границ при поглощении или

испускании ими решеточных дислокаций [24,109,110] или наличием в границах примесей, усиливающих в них диффузионные процессы [22]. Очевидно, что накопление решеточных дислокаций в объеме и границах зерен сопровождается упрочнением материала, а аннигиляция дислокаций в границах — его разупрочнением и активизацией зернограничного проскальзывания и миграции границ [16,74,75].

Отмеченные обстоятельства означают, что последовательно микроскопическая дислокационная теория пластической деформации поли-, микро- и нанокристаллических материалов должна включать в себя характерные для поликристаллов дислокационные процессы, указанные выше. Она должна основываться на уравнениях дислокационной кинетики, т.е. на уравнениях, описывающих эволюцию плотности дислокаций в поликристаллическом материале с ростом степени его деформации с учетом границ зерен как барьеров, стоков и источников для решеточных дислокаций. В отличие от ряда обсуждаемых в литературе микроскопических моделей пластической деформации НК- и МК-материалов, не включающих деформацию  $\varepsilon$  в качестве параметра (фактора), от которого зависит их напряжение пластического течения [12,25,40,91], систематический, основанный на уравнениях дислокационной кинетики подход позволяет получить полную кривую деформации  $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T, d)$  образца из поли-, микро- или нанокристаллического материала в зависимости от размера кристаллитов  $d$ , температуры  $T$  и скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$ . Такой дислокационно-кинетический подход к проблеме деформации микрокристаллических материалов был сформулирован в общих чертах в [16,111–113] и распространен в [47] на НК-материалы в рамках общей проблемы пластической деформации кристаллических тел и образования в них дислокационных структур на основе уравнений дислокационной кинетики [114].

## 2. Уравнения эволюции плотности дислокаций в поликристаллических материалах

Последовательный дислокационный подход к проблеме пластической деформации кристаллических, в том числе и поликристаллических, материалов предполагает, что напряжение их пластического течения  $\tau$  определяется взаимодействием дислокаций друг с другом и с другими препятствиями в решетке в соответствии с известным соотношением Тейлора для деформационного (дислокационного) упрочнения кристаллического материала [115]

$$\tau = \tau_f + \alpha \mu b \rho^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — средняя плотность дислокаций в материале,  $\alpha$  — постоянная взаимодействия дислокаций друг с другом,  $\tau_f$  — напряжение трения при взаимодействии движущихся дислокаций с решеточными дефектами и различными препятствиями недеформационного

происхождения. Справедливость соотношения (2) для моно- и поликристаллических материалов проверена на большом их числе вплоть до плотностей дислокаций  $10^{15}–10^{16} \text{ m}^{-2}$  [115,116]. В (2) фигурирует однородная средняя плотность дислокаций в материале. В случае неравномерного их распределения, например, в виде ячеистой или фрагментированной (блочной) дислокационных структур эта формула также справедлива, но постоянная взаимодействия дислокаций  $\alpha$  принимает эффективное значение [114,117].

В процессе нагружения плотность дислокаций в материале возрастает вследствие работы дислокационных источников и размножения дислокаций. С другой стороны, скорость аккумуляции дислокаций материалом ограничивается процессом аннигиляции дислокаций, который имеет место как при низких, так и при умеренных и повышенных температурах. Поликристаллическость материала, как отмечалось выше, приводит к интенсификации в нем процесса накопления дислокаций, а в случае ультрамелкозернистых материалов, как можно предполагать [47], — к интенсификации процесса аннигиляции дислокаций в границах зерен ввиду возрастающего соотношения между поверхностью зерен и их объемом и сильного укорочения диффузионных расстояний в границах мелкозернистых агрегатов.

С учетом этих замечаний уравнение эволюции средней плотности дислокаций со временем  $t$  в процессе пластической деформации можно записать в следующем общем виде [16,47,111–114]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \left( \frac{\beta}{d} + \frac{1}{\lambda_m} + \frac{1}{\lambda_f} \right) u \rho - \left( h_a u \rho^2 + \frac{\rho}{t_d} \right). \quad (3)$$

Члены в первых скобках в правой части уравнения (3) определяют скорость накопления дислокаций в материале вследствие наличия границ зерен (первый член), размножения дислокаций посредством механизма двойного поперечного скольжения (ДПС) винтовых дислокаций на препятствиях недеформационного (второй член) и деформационного (дислокации леса) происхождения (третий член),  $\lambda_m$  и  $\lambda_f$  — соответствующие расстояния свободного пробега дислокаций между актами ДПС,  $\beta$  — некоторый коэффициент (см. следующий раздел),  $u$  — скорость перемещения дислокаций вдоль плоскостей скольжения. Из анализа экспериментальных данных следует, что  $b/\lambda_m = (1-2) \cdot 10^{-2} (\tau_f/\mu)$ ,  $\lambda_f^{-1} = \delta_f \rho^{1/2}$ ,  $\delta_f \approx 10^{-2}$  [118,119].

Слагаемые во вторых скобках в уравнении (3) определяют скорость уменьшения плотности дислокаций в материале. Первое слагаемое описывает скорость аннигиляции винтовых участков дислокационных петель,  $h_a$  — характерное расстояние их аннигиляции, зависящее в металлах с ГЦК-решеткой от температуры  $T$  и энергии дефектов упаковки [114,119–123], а в случае ОЦК-металлов и  $T < 0.1T_m$  — от величины напряжения Пайерлса [119,121]. Последнее слагаемое во вторых

скобках в (3) описывает скорость аннигиляции решеточных дислокаций в границах зерен, где  $t_d$  — характерное время аннигиляции (см. подраздел 3.4).

В условиях одноосной деформации растяжения или сжатия с постоянной скоростью  $\dot{\varepsilon} = \dot{\gamma}/m$  для скорости изменения плотности дислокаций имеем соотношение  $d\rho/dt = (d\rho/d\gamma)\dot{\gamma}$ , где  $\dot{\gamma} = b\rho u$  — скорость сдвиговой деформации,  $u$  — скорость дислокаций,  $m = 3.05$  — фактор Тейлора для поликристалла. Подставляя его в (3), получаем уравнение, описывающее изменение средней плотности дислокаций с ростом сдвиговой деформации  $\gamma = m\varepsilon$ ,

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = \left( \frac{\beta}{bd} + \frac{1}{b\lambda_m} + k_f\rho^{1/2} \right) - \left( k_a\rho + \frac{\rho}{\dot{\gamma}t_d} \right), \quad (4)$$

где  $k_f = \delta_f/b$  — коэффициент, определяющий интенсивность размножения дислокаций на дислокациях леса ( $bk_f = \delta_f \approx 10^{-2}$ ),  $k_a = h_a/b$  — коэффициент аннигиляции винтовых дислокаций.

Уравнение (4) является теоретической основой анализа в последующих разделах экспериментальных данных, касающихся влияния размеров зерен на механическое поведение, пластичность и прочность поли-, микро- и нанокристаллических металлов, преимущественно чистых, поэтому в правой части (4)  $1/\lambda_m = 0$ .

### 3. Эффект Холла–Петча

Как отмечалось выше, выяснение микроскопического механизма, объясняющего возникновение эмпирических соотношений (1) в поликристаллических материалах, является ключевым моментом для понимания прочностных и деформационных свойств МК- и НК-материалов. Поскольку эстафетная передача скольжения от зерна к зерну в результате образования плоских скоплений дислокаций у их границ не находит подтверждения в случае чистых металлов [36,88], далее рассмотрим три других обсуждаемых в литературе механизма повышенной прочности поликристаллических материалов. Согласно этим механизмам, она связана с более интенсивной аккумуляцией дислокаций в поликристалле по сравнению с монокристаллом вследствие ограничения свободного пробега дислокаций границами зерен [33,34]; возникновения геометрически необходимых дислокаций из-за несовместности пластической деформации соседних кристаллитов [35]; генерирования дислокаций из дислокационных источников в границах зерен [36,94,124]. Далее сначала анализируются данные для обычных поликристаллических металлов с размерами кристаллитов в диапазоне 10–500  $\mu\text{m}$ , затем — в субмикронном и микронном диапазонах (0.1–10  $\mu\text{m}$ ) и, наконец, в нанодиапазоне (1–100 nm).

3.1. Поликристаллические металлы. Механизмы ограничения свободного пробега дислокаций [33,34] и несовместности пластической деформации зерен [35] дают качественно одинаковую зависимость

скорости накопления дислокаций в поликристалле с деформацией  $d\rho/d\gamma = \beta/bd$ , где  $\beta \approx 1$  и 4 в случае действия первого и второго механизмов соответственно. При низких и умеренных температурах в отсутствие диффузионных механизмов аннигиляции дислокаций в границах и объеме зерен имеем, согласно (4), следующее кинетическое уравнение для средней плотности дислокаций в поликристалле:

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\beta}{bd} + k_f\rho^{1/2} - k_a\rho. \quad (5)$$

Характер его решения зависит от количественного соотношения между первыми двумя членами в правой части уравнения.

Если доминирующим является первое слагаемое, описывающее накопление дислокаций вследствие существования границ зерен, то зависимость плотности дислокаций от деформации имеет вид

$$\rho(\varepsilon) = \rho_0 \exp(-mk_a\varepsilon) + \rho_{\max}(1 - \exp(-mk_a\varepsilon)), \quad (6)$$

где  $\rho_0$  — начальная плотность дислокаций при  $\varepsilon = 0$ ,  $\rho_{\max} = \beta/bdk_a$  — плотность дислокаций, когда  $\varepsilon \rightarrow \infty$ . Согласно соотношению Тейлора (2), эволюции плотности дислокаций с деформацией (6) соответствует следующая зависимость напряжения течения поликристалла  $\sigma = m\tau$  от степени деформации  $\varepsilon$  и размера зерен  $d$ :

$$\sigma(\varepsilon, d) = m\alpha\mu b [\rho_0 \exp(-mk_a\varepsilon) + \rho_{\max}(d)(1 - \exp(-mk_a\varepsilon))]^{1/2}. \quad (7)$$

В отсутствие начальной плотности дислокаций ( $\rho_0 = 0$ ) коэффициент ХП  $K_{H-P} = \partial\sigma/\partial(d^{-1/2})$  с учетом того, что в (7)  $\sigma \sim \rho_{\max}^{1/2} \sim d^{-1/2}$ , имеет следующую зависимость от деформации:

$$K_{H-P}(\varepsilon) = K_{\max} [1 - \exp(-mk_a\varepsilon)]^{1/2},$$

$$K_{\max} = m\alpha\mu \left( \frac{\beta b}{k_a} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

На рис. 1 приведены результаты обработки соотношений ХП  $\sigma = K_{H-P}d^{-1/2}$  для напряжений течения поликристаллического Al 99.98% [31] в диапазоне размеров зерен 80–500  $\mu\text{m}$  при температурах опыта 77, 200 и 293 К. Рисунок демонстрирует, как изменяется в координатах  $K_{H-P}-\varepsilon^{1/2}$  коэффициент ХП в алюминии с ростом степени пластической деформации. Видно, что при относительно малых деформациях ( $\varepsilon \ll 1/mk_a$ ) коэффициент  $K_{H-P}$  в соответствии с уравнением (8) линейно зависит от  $\varepsilon^{1/2}$ . Протяженность линейного участка тем больше, чем ниже температура, поскольку коэффициент аннигиляции винтовых дислокаций  $k_a$  в металлах с ГЦК-решеткой уменьшается при снижении температуры [114,119,125]. Из рисунка видно также, что при температурах 200 и 293 К напряжение течения уже при деформациях  $\varepsilon > 0.04$  достигает стационарного

**Таблица 1.** Значения параметров, использованных при построении кривых на рис. 1 и 2

Номер рисунка	Кривая	$\alpha$	$\beta_0$	$\beta$	$k_a$	$d, \mu\text{m}$
1	1	0.32	0	4	0.8	80–500
	2	0.32	0	4	11.0	80–500
2	1	0.30	$2 \cdot 10^{-3}$	0	11.0	33–1000
	2	0.30	$1 \cdot 10^{-3}$	0	15.0	16–250

значения в результате равновесия между процессами аккумуляции и аннигиляции дислокаций. В табл. 1 приведены численные значения параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $k_a$ , использованных при построении кривых 1 и 2 на рис. 1 в соответствии с уравнением (8) ( $b = 0.286 \text{ nm}$ ,  $\mu = 27 \text{ GPa}$ ), а также диапазон исследовавшихся в анализируемых работах размеров зерен.

В качестве еще одной иллюстрации на рис. 2 приведены зависимости коэффициентов ХП в поликристаллических Al 99.999% и Al 99.5% [126] от величины деформации при 293 К. Обращает на себя внимание, что как в том, так и в другом случае (в отличие от показанных на рис. 1 данных) коэффициент ХП при  $\varepsilon = 0$  не равен нулю, что указывает на наличие начальной плотности дислокаций  $\rho_0$  в поликристалле. Согласно [36,94,124], она является результатом активизации дислокационных источников в границах зерен:  $\rho_0 = \beta_0/bd$ , где параметр  $\beta_0$  зависит от плотности зерно-границных источников дислокаций. С учетом начальной плотности дислокаций зависимость коэффициента ХП от деформации приобретает, согласно (7), вид

$$K_{H-P}(\varepsilon) = m\alpha\mu b^{1/2} \left[ \beta_0 \exp(-mk_a\varepsilon) + \frac{\beta}{k_a} (1 - \exp(-mk_a\varepsilon)) \right]^{1/2}. \quad (9)$$

На рис. 2 кривая 1 иллюстрирует характер этой зависимости при указанных в табл. 1 значениях параметров. Наличие только двух экспериментальных точек при деформациях  $\varepsilon > 0.1$  с большой разницей значений коэффициента  $K_{H-P}$  не позволяет однозначно утверждать соответствие уравнения (9) эксперименту при этих деформациях. Но первые четыре точки на кривой 1, как показывает анализ, в соответствии с уравнением (9) укладываются на прямую линию в координатах  $K_{H-P} - \varepsilon$ . Это свидетельствует о том, что сильное отклонение остальных экспериментальных точек от теоретической кривой может быть связано с разбросом данных.

Для технически чистого Al 99.5% в работе [126] наблюдалась необычная зависимость коэффициента ХП от деформации: с ростом степени деформации он снижался (кривая 2 на рис. 2), а не увеличивался. Такое его изменение с деформацией можно понять, если предположить, что в правой части уравнения (5) доминирует слагаемое,

описывающее размножение дислокаций на дислокациях леса, а начальная плотность дислокаций связана с работой дислокационных источников в границах зерен. Тогда, решая уравнение (5) при  $\beta = 0$ , получаем для напряжения течения следующее выражение:

$$\sigma(\varepsilon) = m\alpha\mu b \left[ \rho_0^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}mk_a\varepsilon\right) + \rho_3^{1/2} \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2}mk_a\varepsilon\right)\right) \right], \quad (10)$$

где  $\rho_3 = (k_f/k_a)^2$  — плотность дислокаций на третьей стадии кривой деформационного упрочнения ГЦК-металлов [114]. Поскольку в (10)  $\rho_0 \sim d^{-1}$ , зависимость коэффициента ХП от  $\varepsilon$  имеет в этом случае вид

$$K_{H-P}(\varepsilon) = m\alpha\mu(b\beta_0)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}mk_a\varepsilon\right). \quad (11)$$

На рис. 2 кривая 2 показывает эту зависимость при указанных в табл. 1 значениях параметров.

Таким образом, с помощью кинетического уравнения для плотности дислокаций (5) удастся проанализировать разный характер наблюдаемых на опыте зависимостей коэффициента ХП от степени пластической деформации. Этот характер определяется величиной и соотношением структурно-чувствительных параметров  $\beta_0$  и  $\beta$ , связанных с границами зерен. Первый из них характеризует эффективность границ как источников дислокаций, второй — как барьеров для свободного пробега дислокаций.

Что касается параметра  $\beta_0$ , то его величина зависит от линейной плотности ступенек (ledges) в границах зерен  $l^{-1}$ , выступающих в качестве источников дислокаций [36,94,98,124]. Как и в [36,94], считая зерно круглым с диаметром  $d$ , находим, что число дислокационных источников в границе  $N = S_b/2l^2$ , где  $S_b = \pi d^2$  — площадь границы, коэффициент 2 учитывает, что источники на границе могут эмитировать дислокации в оба контактирующих кристаллита. Если каждый источник генерирует дислокации длиной  $l_0$ , то общая длина дислокаций, испущенных источниками в каждое зерно, равна  $L_0 = Nl_0$ . Следовательно, начальная плотность дислокаций в нем  $\rho_0 = L_0/V_g$ , где  $V_g = \pi d^3/6$  — объем зерна. В результате для плотности дислокаций, испущенных источниками в границах зерен, имеем оценку  $\rho_0 = 3l_0/l^2d$  или  $\rho_0 = \beta_0/bd$ , где  $\beta_0 = 3bl_0/l^2$ . После подстановки  $\rho_0$  в (2) имеем следующую зависимость коэффициента ХП на пределе текучести  $\sigma_y = m\alpha\mu b\rho_0^{1/2}$  от линейной плотности ступенек в границах зерен  $l^{-1}$ :

$$K_y = m\alpha\mu b^{1/2}(3bl_0/l^2)^{1/2}. \quad (12a)$$

Здесь возможно два предположения. Если полагать, что длина дислокаций, генерируемых каждым источником  $l_0 \approx l/2$ , то коэффициент ХП должен зависеть от плотности источников как  $(l^{-1})^{1/2}$  [36,94]. Если считать, что



длина  $l_0$  является независимым структурным параметром, то коэффициент ХП должен линейно изменяться с величиной  $l^{-1}$

$$K_y = [\alpha \mu b^{1/2} (3bl_0)^{1/2}] l^{-1}. \quad (12b)$$

На рис. 4 приведены данные работы [124] для Ni 99.98%, согласующиеся со вторым предположением. Плотность зернограничных ступенек в границах зерен варьировалась в [124] предварительной прокаткой Ni до различных степеней обжатия (10–70%) и последующим отжигом с целью получения размеров зерен в интервале от 2 до 150  $\mu\text{m}$ . Электронно-микроскопическое исследование показало, что линейная плотность ступенек в границах закономерно изменяется с ростом степени обжатия и температуры отжига. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что угол наклона прямых  $K_y-l^{-1}$  не зависит от степени деформации. При ее изменении от 0.025 до 0.2% наблюдается лишь параллельный сдвиг прямых в соответствии с выражением (9). Расчет величины параметра  $l_0$  для Ni, согласно соотношению (12b) и данным рис. 4, дает величину порядка 130 nm ( $\mu = 74.5 \text{ GPa}$ ,  $b = 0.25 \text{ nm}$ ,  $\alpha \approx 1$ ). Оценивая число испущенных зернограничным источником дислокаций величиной  $N_0 \approx l_0/l$ , находим (принимая во внимание приведенные на рис. 4 плотности ступенек), что каждый источник генерирует от одной до пяти дислокаций.

3.2. Микронные и субмикронные структуры. Как было отмечено во Введении, есть несколько методов создания таких структур, но в настоящем разделе обсудим только микронные и субмикронные структуры, получаемые в результате интенсивной пластической деформации (прокатки [83], РКУП [80]) и последующего отжига деформированного материала. Преимуществом такой процедуры является получение достаточно массивных объемов мелкокристаллического

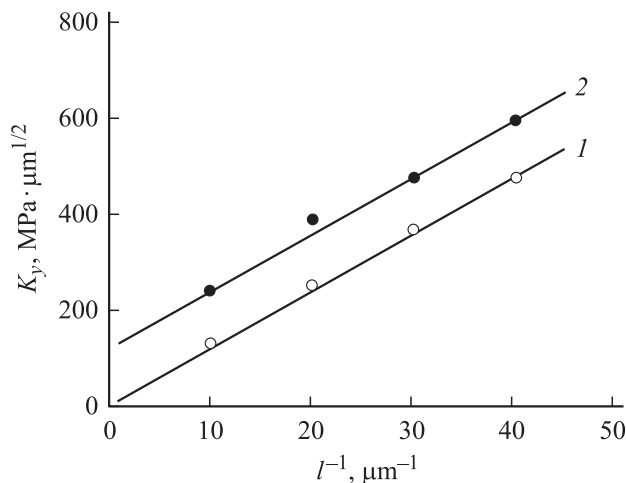


Рис. 4. Зависимость коэффициента ХП в поликристаллическом Ni 99.98% [124] от линейной плотности ступенек в границах зерен  $l^{-1}$  при деформациях  $\varepsilon = 0.025$  (1) и 0.2% (2).

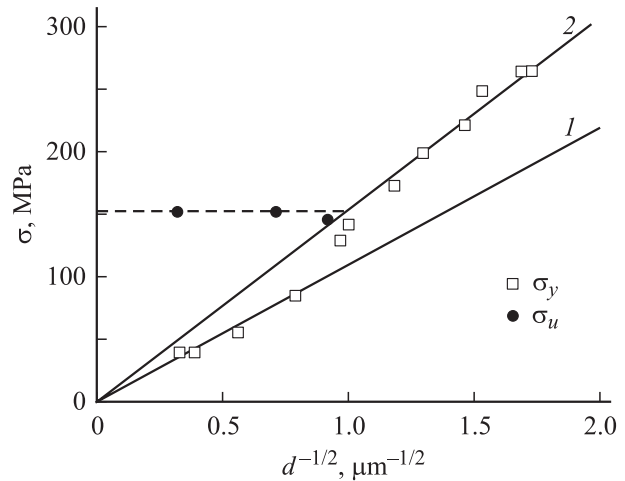


Рис. 5. Зависимость предела текучести  $\sigma_y$  и условного предела прочности  $\sigma_u$  Al 99.3% от размера зерен  $d$  [83].

материала при отсутствии загрязняющих границы зерен примесей и пор.

На рис. 3 показаны диаграммы растяжения образцов алюминия технической чистоты (Al 99.3%) с различной величиной зерна, изготовленных по методу [83]. Обращают на себя внимание два обстоятельства: сильный рост предела текучести по мере уменьшения размера зерен и резкое снижение величины равномерной деформации при размерах зерен меньше 1  $\mu\text{m}$ , приводящее к разрушению растягиваемого образца практически на пределе текучести. Последнее обстоятельство подробно рассмотрено в разделе 4; в настоящем разделе обсудим только характер зависимости предела текучести  $\sigma_y$  от размера зерен в исследуемом материале (рис. 5).

Как видно из рис. 5, указанная зависимость состоит из двух участков. При размерах зерен  $d > 1 \mu\text{m}$  (прямая 1) коэффициент  $K_y$  имеет одно значение ( $110 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ ), а при  $d < 1 \mu\text{m}$  (прямая 2) — другое ( $153 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ ). Переход с одной зависимости на другую происходит вблизи  $d \approx 1 \mu\text{m}$ . Такой же неоднозначный характер имеют соотношения ХП для обезуглероженного железа [83] и алюминия технической чистоты [80]. В последней работе предварительная деформация осуществлялась методом РКУП. Двойственный характер соотношений ХП наблюдали в [80] как при 293 К, так и при 77 К. Трансформация соотношений происходила также при величине зерен около 1  $\mu\text{m}$ .

Чем вызван неоднозначный характер зависимостей ХП в исследованных материалах при переходе от микронных ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) к субмикронным ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) поликристаллическим структурам? Размер зерен порядка 1  $\mu\text{m}$  в алюминии является критическим, поскольку при меньших размерах зерен в Al не образуется ячеистая дислокационная структура. На рис. 6 в качестве иллюстрации приведены результаты обработки [114,127] данных [31] в координатах  $\Lambda-d^{1/2}$  [128] по зависимости размеров дислокационных ячеек  $\Lambda$  от размера зерен в

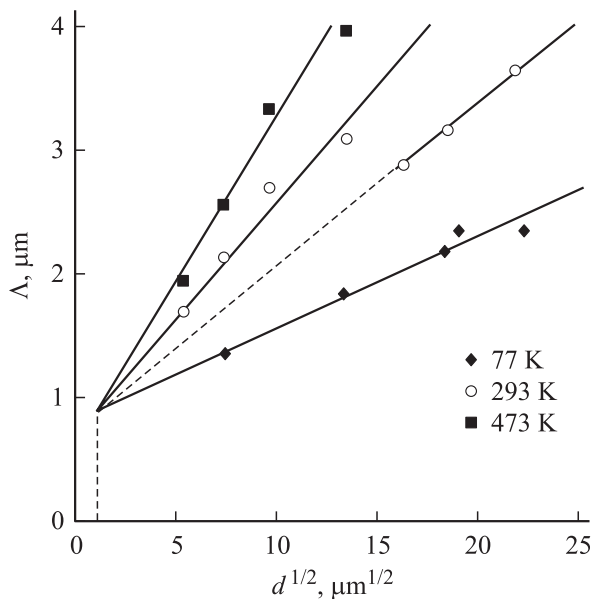


Рис. 6. Зависимость размера дислокационных ячеек от размера зерен в Al 99.98% [31].

поликристаллических образцах Al 99.99%, деформированных на 20% при разных температурах. Видно, что прямые  $\Lambda - d^{1/2}$  для разных температур пересекаются в одной точке, соответствующей величине зерна  $\approx 1 \mu\text{m}$  и критическому размеру ячеек  $\approx 0.9 \mu\text{m}$ . Это означает, что при меньших размерах зерен ячеистая дислокационная структура внутри зерен не образуется.

Размеру ячеек  $\Lambda \approx 1 \mu\text{m}$ , согласно эмпирическому соотношению для дислокационных ячеек  $\Lambda = (10-15)/\sqrt{\rho}$  [114], соответствует средняя плотность дислокаций  $\rho = (1-2) \cdot 10^{14} \text{m}^{-2}$ . При такой их плотности свободная длина пробега дислокаций между актами размножения на дислокациях леса  $\lambda_f = 1/\delta_f \sqrt{\rho}$  (где  $\delta_f \approx 10^{-2}$ ) составляет  $10-15 \mu\text{m}$ , что существенно превышает размеры зерен в субмикронном диапазоне. Это означает, что в кинетическом уравнении (5) для плотности дислокаций второй член в правой части не вносит вклада в эволюцию плотности дислокаций в таких мелкокристаллических структурах. Напряжения течения в них определяются только размерами зерен и свойствами межкристаллитных границ как источников и стоков для дислокаций.

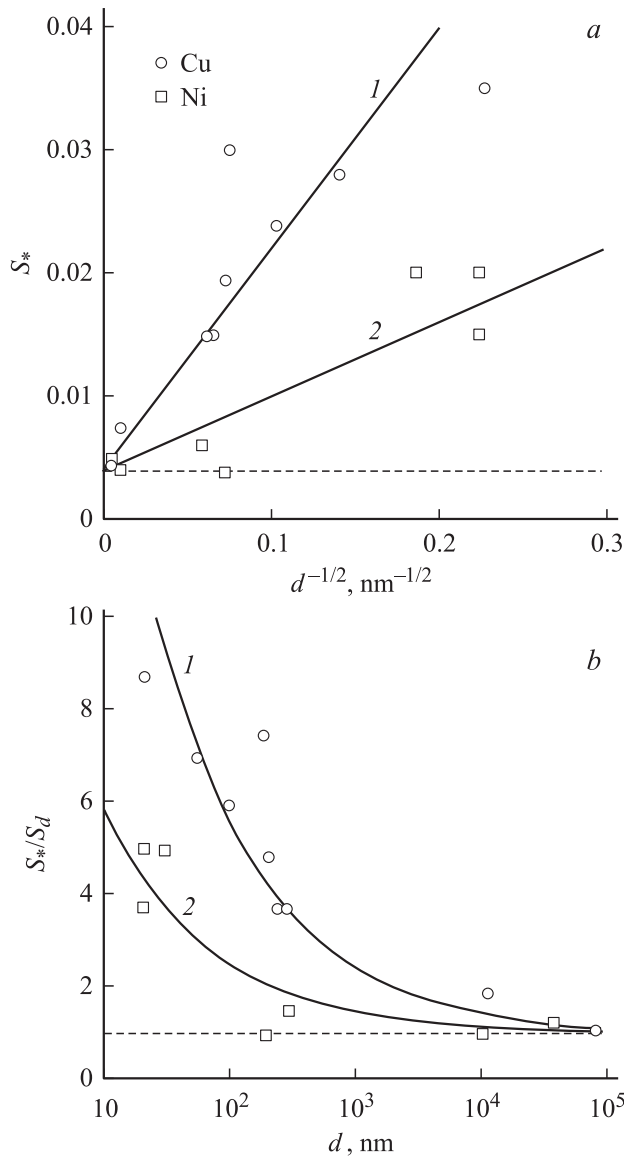
Этим обстоятельством, а именно более высокой плотностью дислокационных источников в границах зерен, можно объяснить и более высокое значение коэффициента ХП при размерах зерен  $d < 1 \mu\text{m}$  (прямая 2 на рис. 5) по сравнению с коэффициентом ХП при величине зерен  $d > 1 \mu\text{m}$  (прямая 1). Высокая плотность источников (ступенек на межзеренных границах) в субмикронном диапазоне связана, по-видимому, с тем, что температура и длительность отжига после РКУП были в этом случае недостаточны для получения равновесной структуры межзеренных границ по сравнению с более крупно-

зернистыми образцами. Так, авторы [83] отмечают, что образцы с размерами зерен  $0.27 \mu\text{m}$  (рис. 3) совсем не подвергались отжигу после РКУП.

3.3. Нанокристаллические материалы. Эксперименты при температурах, близких к комнатной, показывают, что пределы текучести и микротвердость нанокристаллических материалов (Cu, Ni) вплоть до размеров зерен  $10-15 \text{nm}$  подчиняются соотношению ХП [40,60,129]. Поэтому ожидать действия в них при этих размерах кристаллитов каких-либо других (по сравнению, например, с субмикронными материалами) недислокационных механизмов деформации нет оснований. В пользу дислокационного механизма свидетельствуют результаты электронно-микроскопических [99,130] и компьютерных [71] исследований, а также то, что пластическая деформация наноматериалов при температурах ниже  $0.2T_m$  сопровождается деформационным упрочнением [87,90]. К этому следует добавить вязкий механизм разрушения металлических наноматериалов путем образования шейки на растягиваемом образце и характерный ямочный (dimple) вид поверхностей разрушения [99,130]. Наконец, термоактивационный анализ пластической деформации наноматериалов при температурах ниже  $0.2T_m$  показывает, что его результаты могут быть интерпретированы в терминах преодоления дислокациями барьеров с коротким радиусом действия в границах или объеме нанозерен [87-90,131,132].

При термоактивационном анализе нанокристаллических металлов с ГЦК-решеткой найдено [131], что они обладают повышенной по сравнению с крупнозернистыми агрегатами скоростной и температурной чувствительностью напряжений течения. На рис. 7, а и б в качестве примера показаны зависимости коэффициентов скоростной чувствительности напряжений течения  $s = (\partial \ln \tau / \partial \ln \dot{\epsilon})_T = k_B T / V_a \tau$  меди и никеля [131] от размера зерен при изменении их величины от  $10$  до  $10^5 \text{nm}$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана,  $V_a$  — активационный объем). Видно, что по мере измельчения зерен этот коэффициент непрерывно возрастает и для нанокристаллических образцов оказывается в  $5-9$  раз выше их крупнозернистых аналогов (рис. 7, б), обозначенных штриховыми линиями. При обычной дислокационной деформации активационный объем  $V_a$  равен  $b\Delta a l_d$ , где  $l_d = \rho^{-1/2}$  — расстояние между дислокациями леса,  $\Delta a \approx b$  — ширина барьера. Поскольку напряжения течения  $\tau = \alpha \mu b \rho^{1/2}$ , при наличии внутри зерен дислокаций коэффициент скоростной чувствительности  $s_d = k_B T / \alpha \mu b^3$  не зависит ни от деформации, ни от размера кристаллитов.

В нанокристаллическом и субмикронном материалах дислокаций леса внутри зерен мало или они вообще отсутствуют. Поэтому, как предполагается в [131,132], препятствиями для эмитированных из границ зерен дислокаций при их движении по плоскостям скольжения являются межзеренные границы. Дислокации взаимодействуют с находящимися в них решеточными дислокациями как с дислокациями леса и преодолевают



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента скоростной чувствительности напряжений течения  $s_*$  в Cu и Ni от размера зерна  $d$  (a) и относительное по сравнению с крупнозернистыми образцами (штриховые линии) увеличение этого коэффициента в нанокристаллических образцах (b) [131].

их при помощи тепловых флуктуаций. Активационная длина при этом равна  $l_g = \eta d$ , где  $\eta < 1$  — некоторый коэффициент. При наличии дислокаций леса как внутри зерен, так и в их границах, взаимодействие движущихся дислокаций с ними происходит параллельно, поэтому для эффективной активационной длины  $l_*$  и активационного объема  $V_*$  имеем соответственно соотношения  $l_*^{-1} = l_d^{-1} + l_g^{-1}$  и  $V_* = b^2 l_*$ . В результате зависимость коэффициента скоростной чувствительности напряжений течения  $s_* = k_B T / V_* \tau$  от размера зерна с учетом того, что  $\tau \sim \rho^{1/2}$ , принимает вид

$$s_* = s_d \left( 1 + \frac{1}{\eta d \rho^{1/2}} \right), \quad s_d = \frac{k_B T}{\alpha \mu b^3}. \quad (13)$$

В подразделе 3.1 было отмечено, что если границы зерен выступают в качестве источников дислокаций и барьеров для их свободного пробега, то плотность дислокаций подчиняется уравнению (6), в котором  $\rho_0 \sim \rho_{\max} \sim d^{-1}$ , и, следовательно, согласно (13), зависимость коэффициента скоростной чувствительности от размера зерна и деформации описывается выражением

$$s_*(\varepsilon, d) = s_d \left[ 1 + \frac{1}{\eta \chi(\varepsilon)} \left( \frac{b}{d} \right)^{1/2} \right], \quad (14a)$$

где, согласно (9),

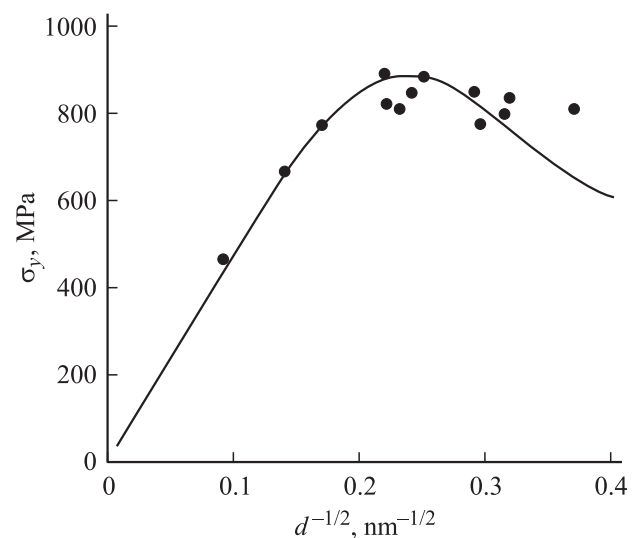
$$\chi(\varepsilon) = \frac{K_{H-P}(\varepsilon)}{m \alpha \mu b^{1/2}} = \left[ \beta_0 \exp(-m k_a \varepsilon) + \frac{\beta}{k_a} (1 - \exp(-m k_a \varepsilon)) \right]^{1/2}. \quad (14b)$$

На пределе текучести, при  $\chi(\varepsilon) \approx \beta_0^{1/2}$ , для коэффициента скоростной чувствительности имеет место соотношение

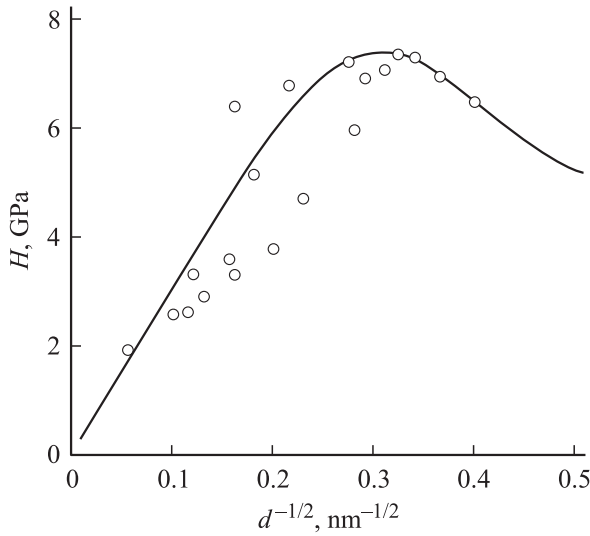
$$s_y(d) = s_d \left[ 1 + \frac{1}{\eta} \left( \frac{b}{\beta_0} \right)^{1/2} d^{-1/2} \right]. \quad (15)$$

На рис. 7, a прямые 1 и 2 демонстрируют хорошее его соответствие эксперименту.

3.4. Обратное соотношение Холла–Петча. Одним из наиболее дискуссионных вопросов пластической деформации наноматериалов является физический механизм их разупрочнения при температурах вблизи комнатной и размерах зерен меньше 10–15 nm [40,43–48]. С этим разупрочнением связано нарушение нормального соотношения ХП (рис. 8 и 9), получившее название обратного соотношения ХП ( $\sigma \sim d^p$ ,  $p > 0$ ). В настоящее время не вызывает сомнения, что отклонение от обычного хода зависимостей



**Рис. 8.** Соотношение ХП для предела текучести нанокристаллической меди. Экспериментальные точки — данные [48,131], кривая получена согласно уравнению (18).



**Рис. 9.** Соотношение ХП для микротвердости нанокристаллического никеля. Экспериментальные точки — данные [60], кривая получена согласно уравнению (18).

ХП обусловлено процессами, протекающими в границах нанозерен [26]. Об этом свидетельствуют наблюдаемые при электронно-микроскопических *in situ* исследованиях повороты зерен [61]. Поскольку поворот и вращение зерен не могут осуществляться без проскальзывания их относительно друг друга, выяснение механизма этого явления имеет первостепенное значение.

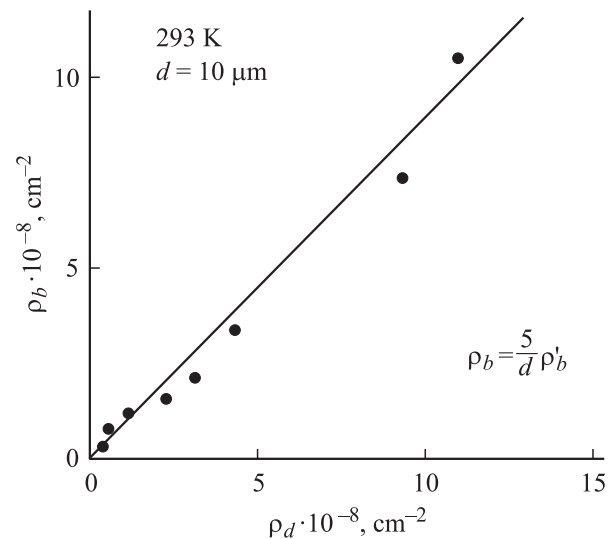
В литературе обсуждаются три возможных механизма проскальзывания зерен: безактивационное и бездиффузионное проскальзывание (*shuffling*) [26], проскальзывание в результате вакансионной ползучести Кобла (Coble) [26,40] и проскальзывание в результате активации границ при испускании и поглощении ими решеточных дислокаций [16,47,109–113]. О первом механизме сейчас мало известно как в эмпирическом, так и в теоретическом отношении (он обсуждается далее). Механизм вакансионной ползучести Кобла плохо согласуется с наблюдаемыми при обратном эффекте ХП зависимостями микротвердости и предела текучести наноматериалов от размера нанозерен  $H \sim \sigma_y \sim d^p$ , где  $p = 0.5-1$  [43,47], в то время как в случае ползучести Кобла  $p = 3$ . Поэтому обсудим отклонение от закона ХП в НК-материалах с точки зрения третьего из названных выше механизмов проскальзывания зерен.

Как отмечалось в подразделе 1.3, само явление проскальзывания не является чем-то специфическим для деформации наноматериалов. Оно имеет место и в микро-, и в поликристаллических агрегатах, а также в бикристаллах при достаточно высоких температурах ( $T > 0.4T_m$ ). Специфическим и неожиданным является то, что проскальзывание и связанное с ним разупрочнение наблюдаются в наноматериалах при довольно низких температурах —  $(0.2-0.3)T_m$ . С точки зрения механизма активации зерен решеточными дислокациями

проскальзывание не является первичным эффектом, оно зависит от плотности дислокаций в границах и перемещения дислокаций в них. Плотность же дислокаций в границе определяется скоростью их поступления в границу из объема зерна и скоростью аннигиляции дислокаций в границе. Межзеренные границы в отсутствие в них аннигиляции дислокаций быстро упрочняются, что приводит к накоплению дислокаций в объеме зерен и соответствующему их упрочнению. Такая ситуация имеет место, если НК-материал деформируется при достаточно низкой температуре, например при 77 К [130], когда аннигиляция дислокаций в границах зерен подавлена.

На рис. 10 показано, как увеличивается плотность дислокаций в границах зерен  $\rho_b$  с ростом их плотности внутри зерен  $\rho_d$  в процессе деформации сплава Mg–1.5% Mn (размер зерна  $10 \mu\text{m}$ ) [105]. В работе [105] определяли линейную плотность дислокаций в границах  $\rho'_b$ . На рис. 10 приведена усредненная по объему зерна  $V_g$  плотность дислокаций в границах  $\rho_b = (S_g/V_g)\rho'_b$ , где  $S_g$  — площадь границ с решеточными дислокациями. Для кубической и сферической формы зерен при одиночном базисном скольжении имеем соответственно оценки  $S_g/V_g = 4/d$  и  $6/d$ . При расчете  $\rho_b$  на рис. 10 было принято среднее значение  $S_g/V_g = 5/d$ . Из этого рисунка видно, что плотность дислокаций в границах растет пропорционально  $\rho_d$ :  $\rho_b = \beta_g \rho_d$ , где коэффициент  $\beta_g = 0.9$ . Линейная плотность дислокаций в границах  $\rho'_b$  после деформации в 3% составляла  $20 \mu\text{m}^{-1}$  и находилась на пределе разрешения эксперимента. Коэффициент  $\beta_g$  определяет линейную связь и баланс дислокаций в объеме и границах зерен в процессе деформации, поэтому в дальнейшем индексы  $b$  и  $d$  у плотности дислокаций будем опускать.

С учетом аннигиляции дислокаций в границах кинетическое уравнение для плотности дислокаций (4) в случае



**Рис. 10.** Линейная связь между плотностью дислокаций в границах  $\rho_b$  и в объеме  $\rho_d$  зерен в сплаве Mg–1.5% Mn [105].

НК- и МК-материалов принимает вид

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\beta}{bd} - k_a\rho - \frac{\rho}{\dot{\gamma}t_d}, \quad (16)$$

где коэффициент  $k_a$  определяет интенсивность аннигиляции винтовых участков дислокационных петель с помощью механизма поперечного скольжения (если она протекает в НК- и МК-структурах; см. далее). Скорость аннигиляции краевых дислокаций в границах зерен зависит от времени их делокализации (растворения) в границе  $t_{d1} = l^3/\eta'_1 b D_{gb}$  [133] и от времени парной аннигиляции в ней дислокаций разных знаков  $t_{d2} = l^2/4\eta'_2 D_{gb}$  [47], где  $D_{gb}$  — коэффициент зернограницной диффузии,  $\eta'_1 \approx \eta'_2 \approx \mu b^3/kT$ ,  $l$  — по-прежнему расстояние между решеточными дислокациями в границе. Если полагать, что в процессе деформации времена  $t_{d1}$  и  $t_{d2}$  определяются максимальным расстоянием в границе  $l = d$ , то уравнение (16) для плотности дислокаций, учитывающее указанные процессы, приобретает вид

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\beta}{bd} - (k_a + k_1 + k_2)\rho, \quad (17a)$$

где коэффициенты аннигиляции дислокаций  $k_1$  и  $k_2$  зависят от температуры, скорости деформации  $\dot{\epsilon} = \dot{\gamma}/m$  и размера зерна,

$$k_1 = \eta'_1 \frac{b D_{gb}}{m \dot{\epsilon} d^3}, \quad k_2 = 4\eta'_2 \frac{D_{gb}}{m \dot{\epsilon} d^2}. \quad (17b)$$

При записи кинетического уравнения для плотности дислокаций в форме (17a) предполагалось, что процессы растворения одиночных дислокаций в границе и парной их аннигиляции в ней осуществляются независимо друг от друга.

Основным механизмом динамического отдыха в металлах с ГЦК-решеткой при температурах  $0.2T_m$  и ниже является аннигиляция винтовых дислокаций с помощью механизма поперечного скольжения [123], в результате чего снижается скорость размножения дислокаций путем образования новых источников дислокаций в соседних плоскостях скольжения [118]. Найденные при анализе кривых деформационного упрочнения поликристаллических ГЦК-металлов значения коэффициентов аннигиляции винтовых дислокаций  $k_a$  лежат в диапазоне 2–10 при изменении температуры от 0.1 до  $0.3T_m$  в зависимости от величины энергии дефектов упаковки металла [114,119,123,125]. Аннигиляция краевых участков дислокационных петель с помощью диффузионного механизма в поликристаллических материалах при указанных температурах в условиях обычной деформации очевидно невозможна.

В НК-материалах краевые дислокации могут аннигилировать в границах зерен, как показывают оценки коэффициента  $k_2$  согласно формуле (17b). Действительно, считая, что энергия активации зернограницной диффузии  $U_{gb} \approx 0.5U_D$  [134], где  $U_D \approx 16k_B T_m$  — энергия активации объемной диффузии [135], для коэффициентов диффузии  $D_{gb} = D_{gb}^0 \exp(-U_{gb}/k_B T)$  при

$D_{gb}^0 = 1.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  имеем оценки  $D_{gb} \approx 10^{-35}$ ,  $10^{-17}$  и  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  соответственно для температур 0.1, 0.2 и  $0.3T_m$ . Коэффициент аннигиляции дислокаций  $k_2$  при указанных температурах,  $\mu b^3/k_B T_m \approx 75$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  и размере зерен  $d_c \approx 10 \text{ nm}$  оказывается соответственно равен  $10^{-16}$ , 50 и  $3 \cdot 10^3$ . Это означает, что в меди и никеле при 293 К, т.е. при 0.22 и  $0.17T_m$ , аннигиляция краевых дислокаций в границах зерен является физически реализуемым процессом. При величине зерна 10 nm время парной аннигиляции дислокаций  $t_{d2}$  составляет 70 с; следовательно, при скорости деформации  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  аннигиляция дислокаций в границах имеет место уже при деформациях  $\dot{\epsilon} t_{d2} = 0.7\%$ . Что касается коэффициента аннигиляции одиночных дислокаций в границе, то, согласно первой формуле (17b), он при  $\eta'_1 \approx \eta'_2$  должен быть в  $4d_c/b \approx 160$  раз меньше  $k_2$ , что не исключает вклада этого механизма в разупрочнение НК-материалов.

Из решения уравнения (17a) с учетом начальной плотности эмитированных границами дислокаций  $\rho_0 = \beta_0/bd$  и формулы Тейлора для дислокационного упрочнения (2) вытекает следующая зависимость напряжения течения от степени деформации и величины зерна:

$$\sigma(\epsilon) = m\alpha\mu \left(\frac{b}{d}\right)^{1/2} \left[ \beta_0 \exp(-m\kappa\epsilon) + \frac{\beta}{k} (1 - \exp(-m\kappa\epsilon)) \right]^{1/2}, \quad (18)$$

где суммарный коэффициент аннигиляции дислокаций  $k = k_a + k_1 + k_2$  зависит от размера зерен, поскольку

$$k_1(d) = \left(\frac{d_1}{d}\right)^3, \quad k_2(d) = \left(\frac{d_2}{d}\right)^2, \\ d_1 = \left(\eta'_1 \frac{b D_{gb}}{m \dot{\epsilon}}\right)^{1/3}, \quad d_2 = \left(4\eta'_2 \frac{D_{gb}}{m \dot{\epsilon}}\right)^{1/2}. \quad (19)$$

Из уравнения (18) следует, что при  $m\kappa\epsilon \ll 1$ , т.е. при относительно больших размерах зерен ( $d \gg d_1$ ,  $d \gg d_2$ ) и деформациях  $\epsilon_y = 0.2\%$ , предел текучести  $\sigma_y \equiv \sigma_{0.2}$  зависит от размера кристаллитов в соответствии с нормальным соотношением ХП:  $\sigma_y = K_y d^{-1/2}$ ,  $K_y = m\alpha\mu b^{1/2}(\beta_0 + m\beta\epsilon)^{1/2}$ . При относительно малых размерах зерен, когда в (18) показатель экспонент  $m\kappa\epsilon \gg 1$ , зависимость предела текучести от размера зерна приобретает обратный нормальный соотношению ХП вид

$$\sigma_y \approx m\alpha\mu \left(\frac{b}{d}\right)^{1/2} \left[ \frac{\beta}{k_a + (d_1/d)^3 + (d_2/d)^2} \right]^{1/2}. \quad (20a)$$

Из (20a) при  $k_a = 0$  следует, что

$$\sigma_{y1} = m\alpha\mu (\beta b/d_1^3)^{1/2} d \sim d, \\ \sigma_{y2} = m\alpha\mu (\beta b/d_2^2)^{1/2} d^{1/2} \sim d^{1/2} \quad (20b)$$

в зависимости от того, одиночная или парная аннигиляция дислокаций доминирует в границах.

**Таблица 2.** Значения параметров, использованных при построении кривых на рис. 8, 9, 11

Номер рисунка	$\alpha$	$\beta_0$	$\beta$	$d_2$ , nm	$d_c$ , nm	$k_c$
8	0.38	0.01	4	220	16	190
9	0.35	0.05	4	110	11	100
11	1.0	0.06	4	59	11	29

Кривая на рис. 8 построена согласно уравнению (18) при  $\varepsilon = 0.2\%$ ,  $k_a = 0$  и указанных в табл. 2 значениях других параметров в предположении, что аннигиляция дислокаций в границах контролируется парным механизмом с коэффициентом аннигиляции  $k_2 = (d_2/d)^2$ , где  $d_2 = 220$  nm. Критический размер зерна  $d_c$ , когда в меди на рис. 8 начинается отклонение от закона ХП, равен 16 nm. Ему соответствует критическое значение коэффициента аннигиляции  $k_c = (220/16)^2 \approx 190$ , что согласуется с приведенными выше оценками этого коэффициента, сделанными на основе диффузионного механизма аннигиляции. Аналогичным образом может быть построена кривая и для нанокристаллического Ni [60] (рис. 9). Используемые при ее построении численные значения параметров приведены в табл. 2. Разброс экспериментальных точек на рисунке связан с тем, что измерения микротвердости производились разными авторами [60].

Следует заметить, что удовлетворительное согласие теории с экспериментом на рис. 8 и 9 достигается в предположении, что коэффициент аннигиляции винтовых дислокаций  $k_a$  равен нулю. Это означает, что в нанокристаллических меди и никеле дислокации действительно сильно расщеплены, как это следует из теоретических оценок и компьютерных экспериментов [26,66,67], и поэтому не способны аннигилировать с помощью механизма поперечного скольжения.

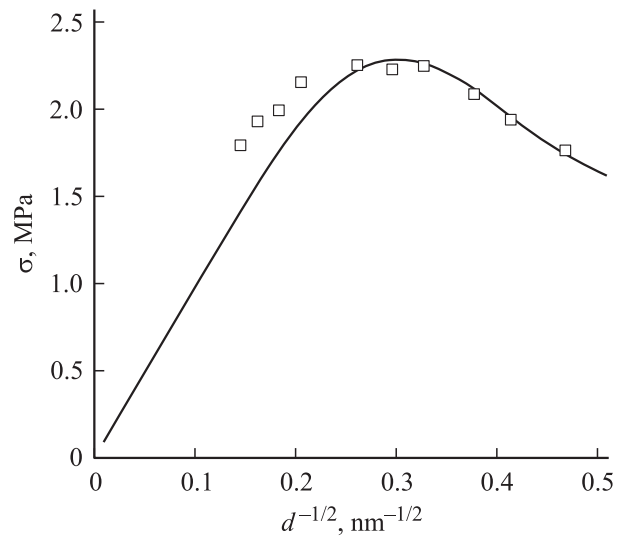
Интересно отметить также, что уравнение (18) описывает и соотношение ХП для напряжений течения, найденных при компьютерном моделировании структуры и деформации НК-меди методом молекулярной динамики. Результаты моделирования [70] и описывающая их теоретическая кривая (при  $\varepsilon = 10\%$ ) приведены на рис. 11. В табл. 2 указаны соответствующие ей значения параметров уравнения (18). Они отличаются от параметров кривой для реальной НК-меди в этой таблице (рис. 8), но различие не выходит за пределы одного порядка этой величины. Скорость деформации при моделировании  $\dot{\varepsilon} = 10^7$  s<sup>-1</sup> на много порядков превышает скорость деформации меди в реальном эксперименте ( $\approx 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>), и, казалось бы, ничего общего между этими двумя опытами не должно быть. Но если принять во внимание, что при моделировании действующие напряжения близки к теоретической прочности на сдвиг ( $\tau/\mu \approx 1/20$ ), и предположить, что в этих условиях локальная неравновесная температура в границах зерен при испускании

и поглощении ими решеточных дислокаций близка к температуре плавления  $T_m$ , то для коэффициента зернограницной диффузии  $D_{gb} = D_0 \exp(-U_{gb}/k_B T_m)$  при  $D_0 = b^2 \nu_D \approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (где  $\nu_D = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  — частота Дебая,  $U_{gb} = 8k_B T_m$ ) получим оценку  $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . С учетом того, что  $\eta'_2 = \mu b^3/k_B T_m \approx 75$ , получаем, согласно соотношениям (19), оценку параметра  $d_2 = 59$  nm. Она имеет приблизительно тот же порядок величины, что и значение  $d_2$  в табл. 2 для реальной меди (рис. 8). Время аннигиляции дислокаций в границе  $t_{d2} = d_c^2/4\eta'_2 D_{gb}$  для критического размера зерна  $d_c = 11$  nm равно  $10^{-9}$  s. Это означает, что аннигиляция дислокаций в компьютерном эксперименте становится возможной после деформации  $\dot{\varepsilon} t_{d2}$ , равной 1–2%, что согласуется с приведенными на рис. 11 результатами. Полученные оценки могут служить в какой-то степени подтверждением механизма бездиффузионного и безактивационного проскальзывания зерен в условиях действия напряжений, близких к теоретической прочности на сдвиг.

Согласно уравнению (17а), условию стационарной деформации, когда  $d\rho/d\gamma = 0$ , отвечает при  $k_a = 0$  стационарная плотность дислокаций  $\rho_s = \beta/bd(k_1 + k_2)$ , зависящая от температуры и скорости деформации в соответствии с обозначениями (17б). Плотности  $\rho_s$ , согласно соотношению Тейлора (2), соответствует напряжение течения  $\sigma = m\alpha\mu b\rho_s^{1/2}$  и следующее из него с учетом обозначений (17б) уравнение для стационарной скорости деформации  $\dot{\varepsilon} = \dot{\gamma}/m$

$$\frac{k_B T \dot{\varepsilon}}{\mu b D_{gb}} = A \left[ \frac{b}{d} + \delta \left( \frac{b}{d} \right)^2 \right] \left( \frac{\sigma}{\mu} \right)^2, \quad (21)$$

где  $A = 4/m\alpha^2\beta$ ,  $\delta = \eta'_1/4\eta'_2$ . Такого рода зависимости скорости деформации от размера зерен и напряжения



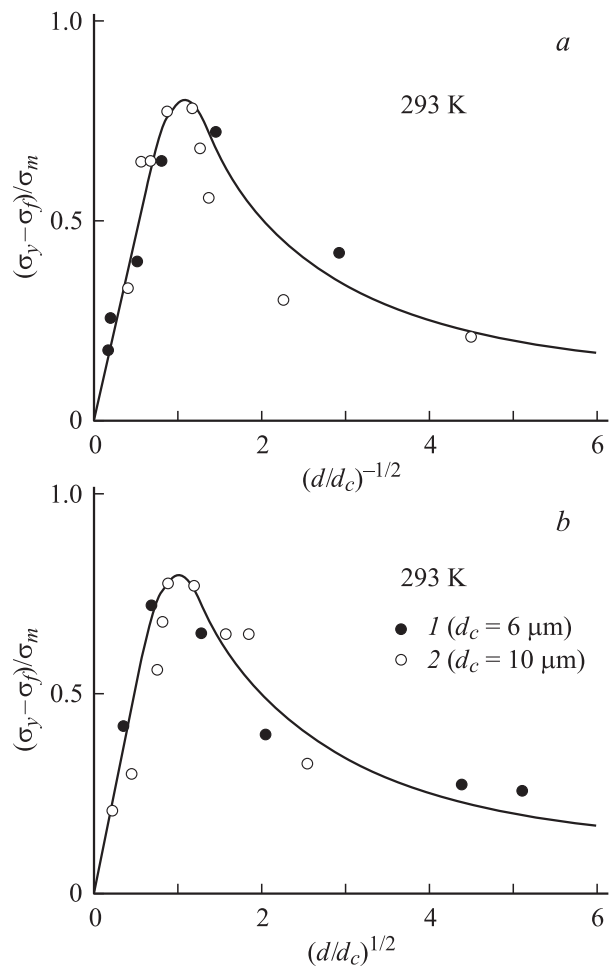
**Рис. 11.** Зависимость напряжения течения при  $\varepsilon = 7\text{--}10\%$  от размера зерна  $d$  в нанокристаллической меди при моделировании ее структуры методом молекулярной динамики [70]. Кривая получена согласно уравнению (18).

характерны для сверхпластической деформации металлических [9–13] и керамических [10,91,136] микро- и наноматериалов. Из этих зависимостей следует, что при постоянной скорости деформации напряжение течения зависит от размера зерна как  $\sigma \sim d^p$ , где  $p = 1/2$  или 1, т.е. так же как и при обратном соотношении ХП на рис. 8, 9 и 11.

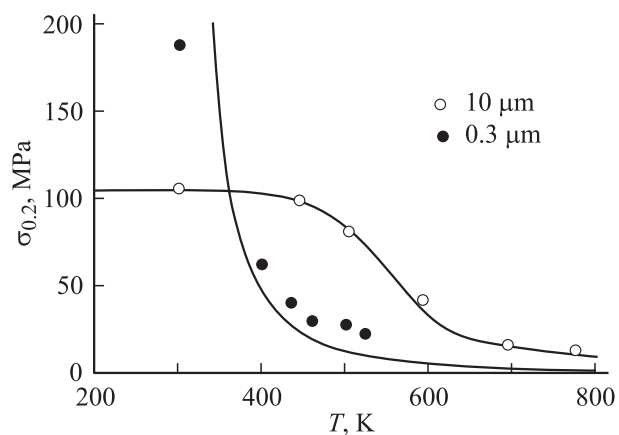
В качестве еще одной иллюстрации отклонения от обычного соотношения ХП на рис. 12, *a* и *b* показаны результаты обработки [47] данных [50,51] по зависимости предела текучести МК-образцов сплава Zn–0.4% Al от размера зерна в приведенных координатах ( $d_c$  — критический размер зерна, когда начинается нарушение соотношения ХП). Кривые на рисунках построены согласно уравнению (18) при  $\beta_0 = 0$  (подробности см. в [47]). Рис. 12, *a* демонстрирует экспериментальную и теоретическую зависимости предела текучести в прямых, а рис. 12, *b* — в обратных координатах ХП. Из рис. 12, *b* видно, что при отклонении от соотношения ХП предел текучести снижается в согласии с выражением (21) по закону  $\sigma \sim d^{1/2}$ .

Чтобы наглядно показать, в результате чего это происходит, на рис. 13 представлены данные по температурным зависимостям предела текучести (напряжения  $\sigma_{0.2}$ ) микрокристаллических образцов сплава Mg–1.5% Mn [53] с размерами зерен 0.3 и 10  $\mu\text{m}$ . Из этого рисунка видно, что при температурах ниже  $\approx 330$  K ( $0.5T_m$ ) в соответствии с нормальным соотношением ХП предел текучести образцов с  $d = 0.3 \mu\text{m}$  оказывается выше предела текучести образцов с  $d = 10 \mu\text{m}$ . При более высоких температурах имеет место обратная картина как результат более высокой скорости разупрочнения мелкозернистого материала из-за более интенсивной в нем аннигиляции дислокаций в межзеренных границах. Кривые на рис. 13 построены согласно уравнению (18) при следующих значениях параметров для Mg:  $b = 0.32$  nm,  $\mu = 17.5$  GPa,  $\alpha = 1.0$ ,  $\beta_0 = 0.1$ ,  $\beta = 4$ ,  $\varepsilon = 0.2\%$ ,  $U_{gb} = 0.5$  eV,  $D_{gb}^0 = 0.4$  и  $0.01$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  соответственно для образцов с размером зерен 10 и 0.3  $\mu\text{m}$ .

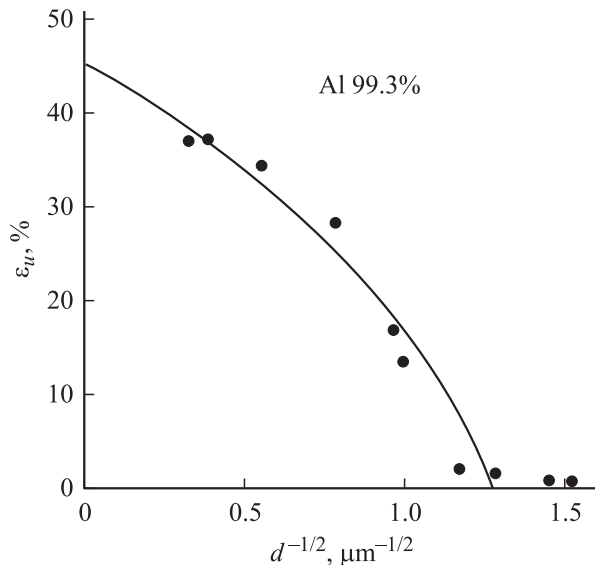
Таким образом, на основании приведенного выше анализа можно заключить, что как нормальное соотношение ХП, так и отклонение от него являются результатом дислокационных процессов, протекающих в объеме и границах зерен. Интенсивность их зависит от температуры, размера кристаллитов и скорости деформации. Для НК-материалов при обычных скоростях деформации зернограницное разупрочнение имеет место при температурах  $(0.2–0.3)T_m$ , для МК-материалов — при  $0.5T_m$ , субмикронные материалы занимают промежуточное положение. Обратное соотношение ХП и сверхпластическая деформация имеют общий механизм, связанный с процессом аннигиляции дислокаций в границах зерен.



**Рис. 12.** Зависимость предела текучести сплава Zn–0.4% Al от размера зерна в прямых  $\sigma-d^{-1/2}$  (*a*) и обратных  $\sigma-d^{1/2}$  (*b*) координатах ХП. Экспериментальные точки: 1 — данные [50], 2 — [51]; кривая получена согласно уравнению (18).



**Рис. 13.** Температурные зависимости предела текучести микрокристаллических образцов сплава Mg–1.5% Mn с размерами зерен 10 и 0.3  $\mu\text{m}$ . Экспериментальные точки — данные [53], кривые получены согласно уравнению (18).



**Рис. 14.** Зависимость величины равномерной деформации в микрокристаллическом Al от размера зерен в координатах ХП. Экспериментальные точки — данные [83], кривая получена согласно уравнению (25а).

#### 4. Хрупкость и сверхпластичность микро- и нанокристаллических материалов

Кроме частичной утраты прочности вследствие аннигиляции дислокаций в межзеренных границах (зернограницного разупрочнения) наноматериалы при низких температурах обладают еще одним недостатком — малым запасом пластичности. Величина равномерной деформации  $\varepsilon_u$ , когда наступает локализация деформации в виде шейки и происходит пластическое разделение (разрушение) нанокристаллических образцов, не превышает обычно 3–5% [79,100,131]. Указанное обстоятельство характерно и для материалов с субмикронными и микронными размерами кристаллитов [80,83]. Иллюстрацией этого являются кривые растяжения алюминия с разной величиной зерна на рис. 3 и соответствующая им зависимость величины равномерной деформации  $\varepsilon_u$  от размера зерна на рис. 14. Поскольку систематические исследования такого рода в случае НК-материалов в настоящее время отсутствуют, в подразделе 4.1 проанализируем механизм зернограницного охрупчивания (потери запаса пластичности) на примере поликристаллических агрегатов с субмикронным и микронным размерами зерен.

4.1. Равномерная деформация и предел прочности. Величина равномерной деформации  $\varepsilon_u$  и условный предел прочности  $\sigma_u$ , когда деформация образца теряет устойчивость и локализуется в шейке, определяются известным критерием Консидера

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \leq \sigma. \quad (22)$$

В микронном диапазоне размеров зерен напряжения течения описываются уравнением (10), которое удобно представить в виде

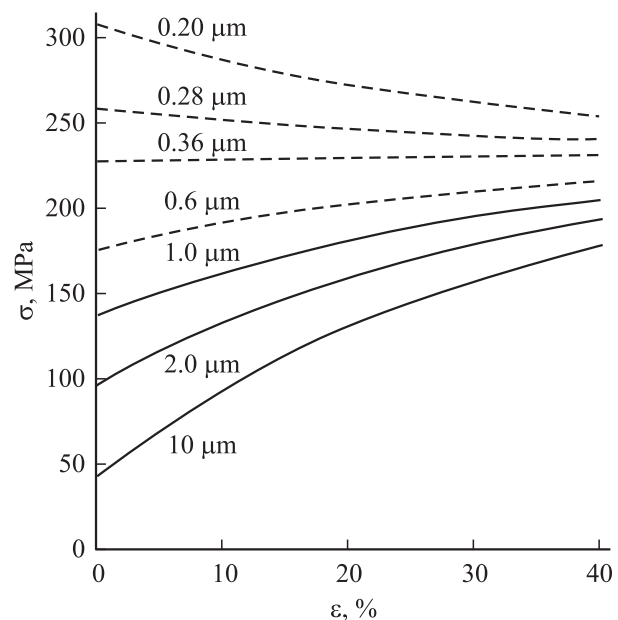
$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{1}{2} m k_a \varepsilon\right) + \sigma_3 \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} m k_a \varepsilon\right)\right), \quad (23)$$

где  $\sigma_0 = m\alpha\mu(\beta_0 b/d)^{1/2}$ ,  $\sigma_3 = m\alpha\mu(bk_f/k_a)$ . Поскольку в МК-материале при температурах  $T < 0.3T_m$  зернограницного разупрочнения нет, коэффициент аннигиляции дислокаций  $k_a$  определяется поперечным скольжением винтовых дислокаций. Согласно (23), для коэффициента деформационного упрочнения имеет место следующее соотношение:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{1}{2} m k_a (\sigma_3 - \sigma_0) \exp\left(-\frac{1}{2} m k_a \varepsilon\right). \quad (24)$$

Из него видно, что, поскольку  $\sigma_0 \sim d^{-1/2}$ , измельчение зерен сопровождается снижением коэффициента деформационного упрочнения, в результате чего при  $\sigma_0 > \sigma_3$  (т.е. при размерах зерен  $d < d_a$ , где  $d_a = \beta_0 k_a^2 b / (bk_f)^2$ ) он становится отрицательным.

На рис. 15 показаны кривые напряжение–деформация при разных размерах зерен, рассчитанные согласно уравнению (23) при следующих значениях параметров для Al:  $\alpha = 0.6$ ,  $b = 0.286 \text{ nm}$ ,  $\mu = 27 \text{ GPa}$ ,  $bk_f = 10^{-2}$ ,  $\beta_0 = 2.8 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_a = 2.1$ . Им соответствует критический размер зерен  $d_a = 0.36 \mu\text{m}$ . При меньших размерах зерен потеря пластической устойчивости и разрушение материала наступает уже на пределе текучести (рис. 14). У изготовленных из материала с такими размерами зерен изделий отсутствует запас пластичности в усло-



**Рис. 15.** Кривые напряжение–деформация согласно уравнению (23) при разном размере зерна (указан около кривых). Сплошные кривые — участки равномерной деформации.



виях деформации растяжения. Сплошными кривыми на рис. 15 показаны участки равномерной деформации.

При размерах зерен  $d < 0.6 \mu\text{m}$  короткие сплошные линии означают, что неустойчивость деформации развивается на пределе текучести.

Согласно критерию (22), зависимости равномерной деформации и условного предела прочности от размера зерен определяются соотношениями

$$\varepsilon_u = \frac{2}{mk_a} \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{2} mk_a \right) + \ln \left( 1 - \left( \frac{d_a}{d} \right)^{1/2} \right) \right], \quad (25a)$$

$$\sigma_u = \frac{\theta_2}{1 + (1/2)mk_a}, \quad (25b)$$

где  $\theta_2 = m^2 \vartheta_2$ ,  $\vartheta_2 = (1/2)\alpha\mu(bk_f)$  — коэффициент деформационного упрочнения на второй (линейной) стадии кривых деформационного упрочнения ГЦК-кристаллов. На рис. 14 кривая проведена в соответствии с выражением (25a) при  $k_a = 2.1$ ,  $d_a = 0.35 \mu\text{m}$ . Полная потеря пластичности ( $\varepsilon_u = 0$ ) наступает при величине зерна

$$d_0 = \left( 1 + \frac{2}{mk_a} \right)^2 d_a. \quad (26)$$

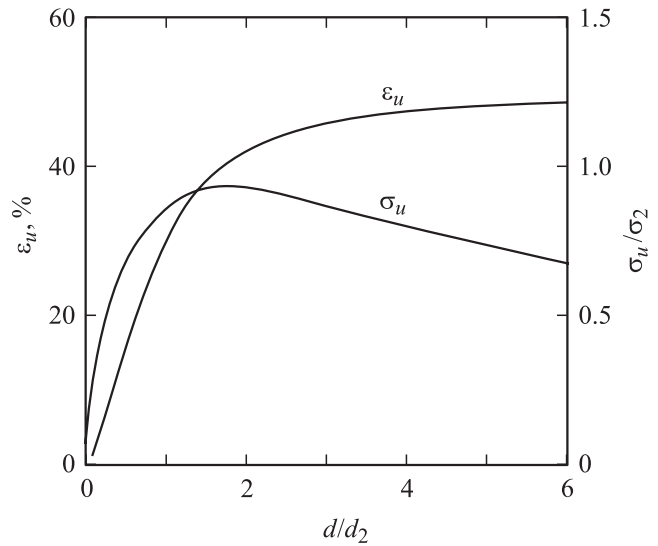
Для приведенных на рис. 14 результатов  $d_0 = 0.6 \mu\text{m}$ . В ГЦК-металлах  $\vartheta_2/\mu \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$  [137]; следовательно, в алюминии  $\theta_2 = 607 \text{ МПа}$ , и, согласно соотношению (25b),  $\sigma_u = 146 \text{ МПа}$  при  $k_a = 2.1$ . Эта теоретическая оценка хорошо согласуется с экспериментальным значением  $\sigma_u = 153 \text{ МПа}$  для микроструктурного Al на рис. 5. Из приведенных на этом рисунке данных видно, что вплоть до размера зерна  $d \approx 0.6 \mu\text{m}$  предел прочности в соответствии с теорией не зависит от величины кристаллитов, а при меньших их размерах практически совпадает с пределом текучести.

Как было отмечено выше, в настоящее время нет систематических исследований влияния размеров зерен на величину равномерной деформации и предел прочности нанокристаллических материалов, поэтому далее приведены лишь их теоретические зависимости от  $d$ . Коэффициенты аннигиляции дислокаций  $k_a$  в НК-материалах равен нулю, а их напряжения течения определяются уравнением (18), в котором коэффициент  $k$  равен  $k_1$  или  $k_2$ . В случае  $k = k_2 = (d_2/d)^2$  (см. подраздел 3.4) напряжения течения (18) и критерий Консидера (22) дают следующую зависимость величины равномерной деформации и предела прочности от коэффициента  $k_2$ :

$$\varepsilon_u = \frac{2}{mk_2} \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{2} mk_2 \right) + \ln \left( 1 - \frac{\beta_0}{\beta} k_2 \right) \right], \quad (27a)$$

$$\sigma_u = \sigma_2 \left( \frac{mk_2^{1/2}}{1 + mk_2} \right)^{1/2}, \quad \sigma_2 = m\alpha\mu \left( \frac{\beta b}{d_2} \right)^{1/2}. \quad (27b)$$

На рис. 16 кривые демонстрируют, как согласно соотношениям (27) ( $\beta_0/\beta = 10^{-2}$ ) деформация  $\varepsilon_u$  и напряжение  $\sigma_u$  зависят от безразмерной величины зерна  $d/d_2$ . Видно, что по мере уменьшения размера нанозерен



**Рис. 16.** Зависимость равномерной деформации  $\varepsilon_u$  и предела прочности  $\sigma_u$  НК-материала от размера нанозерен согласно уравнениям (27).

НК-материал теряет запас пластичности. При величине зерна

$$d_0 = \left( \frac{m\beta_0\beta^{-1}}{m - 2\beta_0\beta^{-1}} \right)^{1/2} d_2 \approx \left( \frac{\beta_0}{\beta} \right)^{1/2} d_2 \quad (28)$$

локализация деформации и разрушение наступают на пределе текучести. В приведенном на рис. 16 случае  $\beta_0/\beta = 10^{-2}$  критический размер зерна  $d_0 \approx 0.1d_2$ . Из табл. 2 и рис. 9 следует, что для нанокристаллического Ni  $d_0 \approx 11 \text{ nm}$ , что практически совпадает с критическим размером зерна  $d_c$ , когда в никеле начинается отклонение от соотношения ХП. Из рис. 16 видно также, что предел прочности имеет максимальное значение  $\sigma_{um} = (m^{1/2}/2)^{1/2}\sigma_2$  при величине зерна  $d_m = m^{1/2}d_2$ .

В заключение раздела отметим еще два обстоятельства, касающиеся низкотемпературной деформации субмикронных и нанокристаллических материалов. Первое — неоднородный характер их деформации на начальной (до образования шейки) стадии деформации. Деформация материала начинается с образования полос сдвига, которые в виде фронта Людерса распространяются вдоль образца [80]. В НК-железе [138] для ширины полос  $w$  получено эмпирическое соотношение  $w \approx 60d$ , что указывает на мезоскопический характер их возникновения. Механизм формирования и движения полос требует отдельного рассмотрения в рамках дислокационно-кинетического подхода.

Второе обстоятельство касается методов преодоления хрупкости НК-материалов путем формирования в НК-агрегате равномерно распределенных по его объему более крупных зерен субмикронной и микронной величины [100,139,140]. Такая двухмодульная зеренная структура снижает прочность наноматериалов, но увеличивает его пластичность [141]. Что касается МК-материалов,

то эффективным средством повышения их прочности и пластичности является создание внутри зерен системы когерентных двойников [142]. Границы двойников, являясь барьерами для дислокаций, способствуют аккумуляции дислокаций в зернах, повышая тем самым деформационное упрочнение материала, но в отличие от границ зерен они не являются местами, где дислокации аннигилируют.

4.2. Сверхпластическая деформация. Если при низких температурах МК- и НК-материалы в результате измельчения зерен теряют пластичность из-за локализации деформации в шейке, то при высоких температурах, наоборот, это способствует их повышенной устойчивости к шейкообразованию и возникновению эффекта сверхпластической деформации [7–14]. При низких температурах устойчивость деформации к локализации обеспечивает деформационное упрочнение материала, а при высоких температурах — сильная чувствительность напряжений течения к скорости деформации ( $\sigma \sim \dot{\varepsilon}^{1/2}$  (21)) вследствие аннигиляции дислокаций в границах зерен ультрамелкозернистого материала. При низких температурах коэффициент скоростной чувствительности напряжений течения мал (рис. 7, а) и не может выступать в качестве фактора, стабилизирующего на макроуровне однородность деформации.

Сверхпластическая деформация МК- и НК-материалов — многостороннее явление, но в настоящем разделе рассмотрен только один вопрос: вид кривых истинное напряжение–истинная деформация этих материалов в области температур и скоростей деформации, где у них проявляется эффект сверхпластической деформации. Особенностью экспериментальных кривых растяжения рассматриваемых материалов в указанных условиях является наличие у них больших участков деформационного упрочнения и не менее обширных участков разупрочнения, в результате чего кривые  $\sigma(\varepsilon)$  приобретают характерную колоколообразность, чувствительную к скорости деформации и температуре [11–13, 143–146]. В качестве иллюстрации на рис. 17 приведена кривая растяжения сплава Al–5.5% Mg–2.2% Li с размером зерна  $3 \mu\text{m}$ , полученного отжигом этого материала после деформации его методом РКУП [13]. Видно, что при 680 К и начальной скорости деформации  $\dot{\varepsilon}_0 = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  сверхпластическая деформация развивается как на спадающем участке кривой  $\sigma(\varepsilon)$ , так и на участке сильного деформационного упрочнения сплава.

Эмпирические соотношения типа (21) для сверхпластической деформации МК- и НК-материалов [12, 136] и лежащие в их основе теоретические модели не содержат деформации  $\varepsilon$  как параметра и поэтому не способны объяснить наблюдаемый при деформации с постоянной скоростью характерный колоколообразный вид кривых растяжения этих материалов в координатах истинное напряжение  $\sigma = S \exp(\varepsilon)$  — истинная деформация  $\varepsilon = \ln(1 + \Delta L/L_0)$  (рис. 17), где  $S = P/A_0$ ,  $P$  — текущая нагрузка на образец,  $A_0$  — начальное сечение рабочей части образца,  $L_0$  — начальная длина

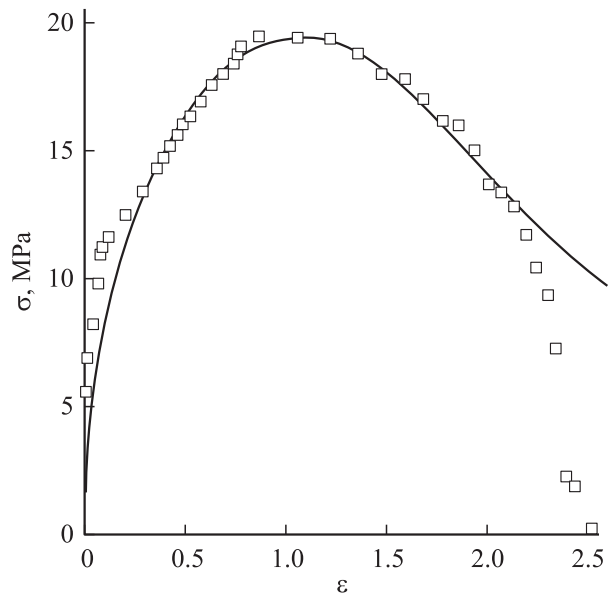


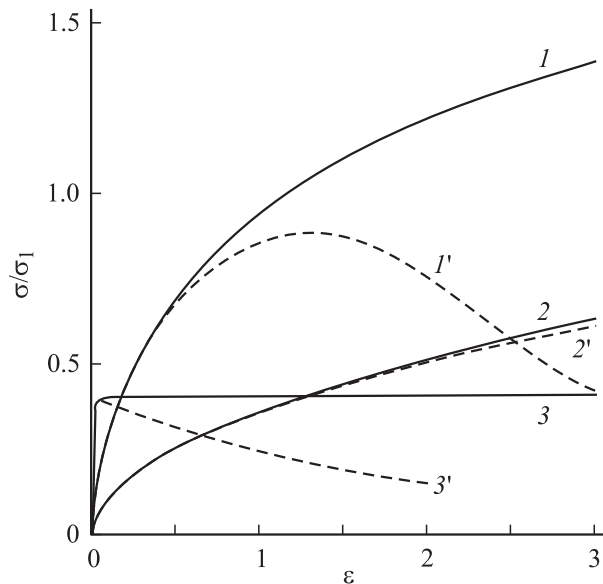
Рис. 17. Зависимость истинных напряжений течения от истинной деформации при растяжении микрокристаллического сплава Al–Mg–Li при 670 К и  $\dot{\varepsilon}_0 = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Экспериментальные точки — данные [13], кривая получена согласно уравнению (31).

рабочей части образца,  $\Delta L$  — ее увеличение в процессе деформации. Для этого необходимо знать, как в процессе деформации изменяется плотность дислокаций в материале в зависимости от температуры, скорости деформации и размера зерен.

В подразделе 3.4 было показано, что напряжения течения субмикронных и нанокристаллических материалов описываются уравнением (18), которое можно записать также в виде

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_1 \left( \frac{d_1}{d} \right)^{1/2} \left[ \frac{\beta_0}{\beta} \exp(-mk_1\varepsilon) + \frac{1}{k_1} (1 - \exp(-mk_1\varepsilon)) \right]^{1/2}, \quad (29)$$

где  $\sigma_1 = m\alpha\mu(\beta b/d_1)^{1/2}$ . Коэффициент аннигиляции дислокаций  $k_1 = (d_1/d)^3$ , согласно (19), зависит от размера зерна, температуры и скорости деформации вследствие зависимости параметра  $d_1 = (\eta'_1 b D_{gb}(T)/m\dot{\varepsilon})^{1/3}$  от  $\dot{\varepsilon}$  и  $T$ . На рис. 18 сплошные линии показывают вид кривых напряжение–деформация согласно уравнению (29) при  $\beta_0/\beta = 10^{-2}$  и различных относительных размерах зерен  $d/d_1$ . Видно, что при  $d > d_1$  кривые деформации 1 и 2 имеют большие участки деформационного упрочнения, а при размере зерна  $d = 0.3d_1$  участок деформационного упрочнения на кривой 3 практически отсутствует, и напряжение течения сразу выходит на стационарное значение, описываемое уравнением (21). Пересечение кривых деформации 1 и 2 для материалов с относительно большой величиной зерна с кривой 3 для материала



**Рис. 18.** Вид кривых истинное напряжение течения–истинная деформация при растяжении МК- и НК-материалов с различной относительной величиной зерна  $d/d_1$  согласно уравнениям (29) и (31) при постоянной (1–3) и снижающейся в процессе растяжения (1'–3') скорости пластической деформации.  $d = 2d_1$  (1, 1'),  $8d_1$  (2, 2') и  $0.3d_1$  (3, 3').

с относительно малым зерном является результатом отклонения напряжений течения при малых размерах кристаллитов от нормального соотношения ХП.

У построенных согласно уравнению (29) теоретических зависимостей  $\sigma(\varepsilon)$  (кривые 1–3 на рис. 18) отсутствует колоколообразность в отличие от экспериментальной кривой  $\sigma(\varepsilon)$  на рис. 17. Это означает, что уравнение (29) не содержит фактора или факторов, придающих экспериментальным кривым  $\sigma(\varepsilon)$  неоднозначный относительно деформации характер. Таким фактором, как можно предполагать, является скорость деформации  $\dot{\varepsilon}$  в формуле для коэффициента аннигиляции дислокаций  $k_1$  в уравнении (29). Действительно, при расчете кривых 1–3 на рис. 18 предполагалось, что скорость деформации в процессе растяжения остается постоянной, равной начальной скорости деформации образца  $\dot{\varepsilon}_0 = U/L_0$ , где  $U$  — скорость удлинения образца, задаваемая нагружающим устройством. Но, поскольку образец в ходе сверхпластической деформации сильно удлиняется, истинная скорость его деформации существенно снижается с ростом степени деформации и в действительности оказывается равной  $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp(-\varepsilon)$ , т.е. экспоненциально снижается с ростом степени деформации [13].

Если в кинетические соотношения (17a) и (17b) подставить истинную скорость деформации  $\dot{\varepsilon}(\varepsilon)$ , то правая часть уравнения для плотности дислокаций (17a) становится зависящей от деформации

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{m\beta}{bd} - k_1 \exp(\varepsilon)\rho. \quad (30)$$

Это означает, что в процессе деформации из-за снижения реальной скорости деформации скорость (интенсивность) аннигиляции дислокаций в границах зерен увеличивается. С учетом этого обстоятельства и соотношения Тейлора (2) зависимость напряжения течения от деформации  $\varepsilon$  принимает вид

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_1 \left( \frac{d_1}{d} \right)^{1/2} \left[ \frac{\beta_0}{\beta} \exp(-mk_1 g(\varepsilon)) + m \int_0^\varepsilon \exp(mk_1 [g(\varepsilon') - g(\varepsilon)] d\varepsilon') \right]^{1/2}, \quad (31)$$

где  $g(\varepsilon) = \exp(\varepsilon) - 1$ . При малых деформациях  $g(\varepsilon) \approx \varepsilon$ , и уравнение (31) переходит в уравнение (29).

На рис. 18 штриховые кривые 1'–3' построены согласно уравнению (31). Видно, что из-за снижения истинной скорости деформации с ростом степени деформации и вызванной этим интенсификации процесса аннигиляции дислокаций в границах зерен кривые  $\sigma(\varepsilon)$  приобретают колоколообразный вид в соответствии с экспериментальными результатами [11–13, 143–146]. Теоретическая кривая на рис. 17 построена согласно уравнению (31) при  $\sigma_1 = 22$  МПа и  $d/d_1 = 1.7$ . Сильное отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой при деформациях  $\varepsilon > 2.2$  связано, по-видимому, с локализацией деформации в шейке. Уравнение (31) это обстоятельство, естественно, не учитывает.

## Заключение

Приведенный выше обзор основных экспериментальных результатов, касающихся пластичности и прочности МК- и НК-материалов, и их анализ с дислокационно-кинетических позиций показывают, что и прямое, и обратное соотношения ХП являются результатом дислокационных процессов, протекающих в объеме и границах зерен. Их интенсивность зависит от температуры, размера кристаллитов и скорости деформации. Прямое соотношение ХП отражает процесс зернограничного упрочнения наноматериала, обратное соотношение ХП — процесс его зернограничного разупрочнения вследствие аннигиляции решеточных дислокаций в границах зерен. Аннигиляция дислокаций в границах зерен контролирует также явление сверхпластической деформации МК- и НК-материалов.

Имеющиеся в настоящее время результаты экспериментальных исследований прочности и пластичности МК- и НК-металлов и сплавов показывают, что наряду с преимуществами по сравнению с крупнозернистыми материалами (высокая прочность, сверхпластичность) ультрамелкозернистые материалы обладают и рядом недостатков (отсутствие запаса пластичности, зернограничное разупрочнение при низких температурах). Эти недостатки могут быть заметным образом устранены в результате модификации структуры материала.

Очевидно, что дислокационно-кинетический подход к анализу экспериментальных данных, касающихся прочности и пластичности микро- и нанокристаллических материалов, имеет преимущество по сравнению с частными моделями отдельных явлений и сторон рассматриваемой проблемы. Это преимущество заключается в том, что все наблюдаемые эффекты анализируются в рамках единого теоретического подхода. Он предполагает, что дислокации как элементарные носители пластической деформации вместе с вакансиями определяют все явления в кристаллических телах, связанные с их пластичностью и прочностью. МК- и НК-материалы, как показано в обзоре, не являются исключением.

Очевидно также, что в более широком аспекте уравнения дислокационной кинетики при надлежащем включении в них структурных факторов могут служить основой при моделировании и прогнозировании деформационных и прочностных свойств металлов и сплавов, а также при разработке технологических процессов улучшения их эксплуатационных характеристик. Найденные на основе уравнений кинетики дислокаций зависимости деформирующих напряжений от степени деформации, ее скорости, температуры и структурных факторов могут стать также теоретической основой решения ряда проблем механики деформируемых материалов.

## Список литературы

- [1] И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. Ультрадисперсные металлические среды. Атомиздат, М. (1977). 264 с.
- [2] V.G. Gryaznov, L.I. Trusov. *Progr Mater. Sci.* **37**, 290 (1993).
- [3] H. Gleiter. *Progr. Mater. Sci.* **33**, 223 (1989).
- [4] R.W. Siegel. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **21**, 559 (1991).
- [5] H. Gleiter. *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [6] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 272 с.
- [7] И.И. Новиков, В.К. Портной. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. *Металлургия*, М. (1981). 167 с.
- [8] О.А. Кайбышев. Сверхпластичность промышленных сплавов. *Металлургия*, М. (1984). 280 с.
- [9] J. Pilling, N. Ridle. *Superplasticity in crystalline solids*. Inst. Metals, London (1989). 260 p.
- [10] A.K. Mukherjee. In: *Materials science and technology*. Vol. 6. / Eds R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. VCH Publ., Weinheim (1993). P. 407.
- [11] R.S. Mishra, R.Z. Valiev, S.X. McFadden, R.K. Islamgaliev, A.K. Mukherjee. *Phil. Mag. A* **81**, 37 (2001).
- [12] A.K. Mukherjee. *Mater. Sci. Eng. A* **322**, 1 (2002).
- [13] М.М. Мышляев, М.А. Прокунин, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **43**, 833 (2001).
- [14] A.V. Sergeeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee. *Scripta Mater.* **43**, 819 (2000).
- [15] A. Lasalmonie, J.L. Strudel. *J. Mater. Sci.* **21**, 1837 (1986).
- [16] О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. Границы зерен и свойства металлов. *Металлургия*, М. (1987). 213 с.
- [17] Е.Ф. Дударев. Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов. Изд-во ТГУ, Томск (1988). 255 с.
- [18] Р.З. Валиев, А.В. Корзников, Р.Р. Мулюков. *ФММ* **4**, 70 (1992).
- [19] C. Suryanarayana, F.H. Froes. *Metall. Trans. A* **23**, 1071 (1992).
- [20] R.W. Siegel, G.E. Fougere. *Nanostr. Mater.* **6**, 205 (1995).
- [21] Н.И. Носкова. *ФММ* **86**, 101 (1998).
- [22] Ю.Р. Колобов. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Наука, Новосибирск (1998). 184 с.
- [23] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. *ФММ* **88**, 50 (1999).
- [24] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и металлических материалах. Логос, СПб (2001). 178 с.
- [25] I.A. Ovid'ko. *Int. Mater. Rev.* **50**, 1 (2005).
- [26] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A. Mukherjee, H. Gleiter. *Acta Mater.* **53**, 1 (2005).
- [27] N.J. Petch. *Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
- [28] R.W. Armstrong, I. Codd, R.N. Douthwaite, N.J. Petch. *Phil. Mag.* **7**, 45 (1962).
- [29] Р.В. Армстронг. В сб.: *Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко. Металлургия*, М. (1973). С. 7.
- [30] R.W. Armstrong. *Metall. Trans.* **1**, 1169 (1970).
- [31] H. Fujita, T. Tabata. *Acta Met.* **21**, 355 (1973).
- [32] J.T. Al-Haidary, N.J. Petch, E.R. de los Rios. *Phil. Mag. A* **47**, 869 (1983).
- [33] H. Conrad. *Acta Met.* **11**, 75 (1963).
- [34] Х. Конрад. С сб.: *Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко. Металлургия*. М. (1973). С. 206.
- [35] M.F. Ashby. *Phil. Mag. A* **21**, 863 (1977).
- [36] J.M.C. Li. *Trans. Metal. Soc. AIME* **227**, 239 (1963).
- [37] N. Hansen. *Metall. Trans. A* **16**, 2167 (1985).
- [38] T. Narutani, J. Takamura. *Acta Met. Mater.* **39**, 2037 (1991).
- [39] J.S. Jang, C.C. Koch. *Scripta Met.* **24**, 1599 (1990).
- [40] R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande. *Acta Met. Mater.* **46**, 4527 (1998).
- [41] V.J. Gertsman, M. Hoffmann, H. Gleiter, R. Burringer. *Acta Met. Mater.* **42**, 3539 (1994).
- [42] N. Hansen. *Scripta Mater.* **51**, 801 (2004).
- [43] A.H. Chokshi, F. Rosen, J. Karch, H. Gleiter. *Scripta Met.* **23**, 1679 (1989).
- [44] N.G. Nieh, J. Wadsworth. *Scripta Met. Mater.* **25**, 955 (1991).
- [45] G. Palumbo, U. Erb, K.T. Aust. *Scripta Met. Mater.* **24**, 2347 (1990).
- [46] C.W. Su, B.W. Chua, L. Lu, M.O. Lai. *Mater. Sci. Eng. A* **402**, 163 (2005).
- [47] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **37**, 2281 (1995).
- [48] P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman. *Acta Mater.* **45**, 4019 (1997).
- [49] D. Tromans, J.A. Lund. *Trans. Quart. ASM* **59**, 672 (1966).
- [50] H. Naziri, R. Pearce. *Scripta Met.* **3**, 811 (1969).
- [51] Р.З. Валиев, А.К. Емалетдинов, О.А. Кайбышев. *ФММ* **54**, 604 (1982).
- [52] V.K. Rao, D.M. Taplin, P.R. Rao. *Metall. Trans. A* **6**, 77 (1975).
- [53] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev. *Mater. Sci. Eng. A* **137**, 351 (1991).
- [54] H. Schropf, Ch. Kuhrt, E. Arzt. *Z. Metallkunde* **86**, 626 (1995).
- [55] А.Г. Ланин, В.Н. Турчин, О.Н. Ерин. *Металлофизика* **11**, 79 (1989).

- [56] R.W. Rice, C. Wu, F. Bouchett. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2539 (1994).
- [57] H.S. Kim, Yu. Estrin, M.B. Bush. *Acta Met. Mater.* **48**, 493 (2000).
- [58] V.G. Gryaznov, I.A. Polonsky, A.E. Romanov. *Phys. Rev. B* **44**, 42 (1991).
- [59] M. Ke, S.A. Hackney, W.W. Milligan, E.C. Aifantis. *Nanostr. Mater.* **5**, 689 (1995).
- [60] R.J. Asaro, S. Suresh. *Acta Mater.* **53**, 3369 (2005).
- [61] Н.И. Носкова, Е.Г. Волкова. *ФММ* **91**, 100 (2001).
- [62] J.W. Edington. *Metall. Trans. A* **13**, 703 (1982).
- [63] Ю.В. Герцман, Р.З. Валиев, М.Ф. Имаев, М.Г. Зелин. *Поверхность* **4**, 138 (1986).
- [64] F. Li, W.T. Roberts, P.S. Bate. *Scripta Met. Mater.* **29**, 875 (1993).
- [65] H. Inagaki. *Z. Metallkunde* **87**, 179 (1996).
- [66] F.D. Schiotz, T. Vergge, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen. *Phys. Rev. B* **60**, 11 971 (1999).
- [67] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farcas. *Phys. Rev. B* **60**, 60 (1999).
- [68] H. Van Swygenhoven, D. Farcas, A. Caro. *Phys. Rev. B* **62**, 831 (2000).
- [69] P.M. Derlet, A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven. *Scripta Mater.* **49**, 629 (2003).
- [70] F.D. Schiotz, K.W. Jacobsen. *Science* **301**, 1357 (2003).
- [71] A. Hasnaoui, P.M. Derlet, H. Van Swygenhoven. *Acta Mater.* **52**, 2251 (2004).
- [72] Ю.А. Бабаков, Л.А. Благинина, И.В. Головщиков, Т. Хаубола, Ф. Бискерини, С. Мобало. *ФММ* **83**, 167 (1997).
- [73] E.A. Stern, R.W. Siegel, M. Newville, P.G. Sanders, D. Haskel. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3874 (1995).
- [74] Г. Гляйгер, Б. Чалмерс. *Большеугловые границы*. Мир, М. (1975). 376 с.
- [75] В.М. Розенберг. *Ползучесть металлов*. Металлургия, М. (1967). 276 с.
- [76] F.N. Rhines, W.S. Bond, M.A. Kissel. *Trans. ASM* **48**, 919 (1956).
- [77] H.N. Chiswic, L.R. Kelman. *Proc. the 1st Int. Conf. on Peacefull Uses of Atomic Energy. Vol. 9. Geneve* (1955).
- [78] Н.Н. Давиденков, В.А. Лихачев, Г.А. Малыгин. *ФММ* **10**, 412 (1960).
- [79] Y.M. Wang, E. Ma. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2750 (2004).
- [80] C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang. *Acta Mater.* **53**, 4019 (2005).
- [81] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов. *ФТТ* **40**, 1264 (1998).
- [82] K.-H. Chia, K. Jung, H. Conrad. *Mater. Sci. Eng. A* **409**, 32 (2005).
- [83] N. Tsuji, Y. Ito, Y. Minamino. *Scripta Mater.* **47**, 893 (2002).
- [84] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **47**, 236 (2005).
- [85] В.Б. Моррисон, Р.Л. Миллер. В сб.: *Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко*. Металлургия, М. (1973). С. 181.
- [86] Q. Wei, S. Cheng, K. Ramesh, E. Ma. *Mater. Sci. Eng. A* **381**, 71 (2004).
- [87] F. Dalla Torre, P. Spätig, R. Schäublin, M. Victoria. *Acta Mater.* **53**, 2337 (2005).
- [88] H. Conrad, K. Jung. *Mater. Sci. Eng. A* **78** (2005).
- [89] R.W. Hayes, D. Witkin, F. Zhou, E.J. Laverina. *Acta Mater.* **52**, 4259 (2004).
- [90] Y.M. Wang, E. Ma. *Mater. Sci. Eng. A* **375/377**, 46 (2004).
- [91] O.D. Sherby, J. Wadsworth. *Prog. Mater. Sci.* **33**, 161 (1989).
- [92] W.A. Soer, K.E. Aifanties, J.T.M. De Hosson. *Acta Mater.* **53**, 4665 (2005).
- [93] S. Lefebvre, B. Devincere, T. Hoc. *Mater. Sci. Eng. A* **400/401**, 150 (2005).
- [94] J.C.M. Li, T. Chou. *Metal. Trans.* **1**, 1143 (1970).
- [95] Л.Г. Орлов. *ФТТ* **14**, 3691 (1972).
- [96] H. Gleiter. *J. Less-Comm. Met.* **28**, 297 (1972).
- [97] L.E. Murr. *Metal. Trans.* **6**, 505 (1975).
- [98] E.V. Esquivel, L.E. Murr. *Mater. Sci. Eng. A* **409**, 13 (2005).
- [99] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, P. Wang. *Acta Mater.* **51**, 387 (2003).
- [100] C.C. Koch. *Scripta Mater.* **49**, 657 (2003).
- [101] A. Hasnaoui, P.M. Derlet, H. Van Swygebhoven. *Acta Mater.* **52**, 5863 (2004).
- [102] G.P. Zheng, Y.M. Wang, M. Li. *Acta Mater.* **53**, 3893 (2005).
- [103] P.H. Pumphrey, H. Gleiter. *Phil. Mag.* **22**, 707 (1975).
- [104] D.A. Smith. *J. de Phys.* **43**, C6-225 (1982).
- [105] В.Ю. Герцман, В.З. Бенгус, Р.З. Валиев, О.А. Кайбышев. *ФТТ* **26**, 1712 (1984).
- [106] A.P. Sutton, V. Vitek. *Acta Met.* **30**, 2011 (1982).
- [107] Г.И. Алешин, Р.З. Валиев. *ФММ* **64**, 381 (1987).
- [108] Н.К. Габдуллин, Р.М. Имаев, Г.А. Салищев. *ФММ* **85**, 140 (1998).
- [109] V.N. Perevezentsev, V.V. Rybin, V.N. Chuvil'deev. *Acta Met. Mater.* **40**, 887 (1992).
- [110] В.Н. Чувильдеев. *Неравновесные границы зерен в металлах*. Физматлит, М. (2004). 304 с.
- [111] R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev, Sh.K. Khannanov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **52**, 447 (1979).
- [112] O.A. Kaibyshev, R.Z. Valiev, A.K. Emaletdinov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **90**, 197 (1985).
- [113] R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Yu.F. Ivanov, J. Lian, A.A. Nazarov, B. Boudelet. *Acta Met. Mater.* **42**, 2467 (1994).
- [114] Г.А. Малыгин. *УФН* **169**, 979 (1999).
- [115] P. Ambrosi, W. Homeier, Ch. Schwink. *Scripta Met.* **14**, 183 (1980).
- [116] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **48**, 651 (2006).
- [117] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **43**, 1832 (2001).
- [118] Б.И. Смирнов. *Дислокационная структура и упрочнение кристаллов*. Наука, Л. (1981). 232 с.
- [119] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **37**, 3 (1995).
- [120] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **35**, 1609 (1993).
- [121] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **47**, 870 (2005).
- [122] Л.Е. Попов, В.С. Кобытев, Т.А. Ковалевская. *Пластическая деформация сплавов*. Наука, М. (1983). 182 с.
- [123] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **34**, 2882 (1992).
- [124] E.S. Venkatesh, L.E. Murr. *Mater. Sci. Eng.* **33**, 69 (1978).
- [125] G.A. Malygin. *Phys. Stat. Sol. (a)* **119**, 423 (1990).
- [126] N. Hansen. *Acta Met.* **25**, 863 (1977).
- [127] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **31**, 43 (1989).
- [128] H. Conrad, S. Fenerstein. *Mater. Sci. Eng.* **2**, 157 (1967).
- [129] N. Krasilnikov, W. Lojkowski, Z. Pakiel, R. Valiev. *Mater. Sci. Eng. A* **397**, 330 (2005).
- [130] X.L. Wu, E. Ma. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 231 911 (2006).
- [131] S. Cheng, E. Ma, Y.M. Wang, L.J. Kecskes, K.M. Youssef, C.C. Koch, U.P. Trociewitz, K. Han. *Acta Mater.* **53**, 1521 (2005).
- [132] Y.M. Wang, A.V. Hamza, E. Ma. *Acta Mater.* **54**, 2715 (2006).
- [133] R.Z. Valiev, V.Yu. Gertsman, O.A. Kaibyshev, Sh.K. Khannanov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **78**, 177 (1983).
- [134] С.М. Клоцман. *УФН* **160**, 99 (1990).

- [135] А.Д. Ле Клер. Диффузия в металлах с объемно-центрированной решеткой. *Металлургия*, М. (1969). С. 11.
- [136] O. Ruano, J. Wadsworth, O.D. Sherby. *Acta Mater.* **51**, 3617 (2003).
- [137] Р. Бернер, Г. Кронмюллер. Пластическая деформация монокристаллов. *Мир*, М. (1969). 264 с.
- [138] D. Jia, K.T. Ramesh, E. Ma. *Acta Mater.* **51**, 3495 (2003).
- [139] E. Ma. *Scripta Mater.* **49**, 663 (2003).
- [140] Y.M. Wang, E. Ma. *Acta Mater.* **52**, 1699 (2004).
- [141] J. Gel Sevillano, J. Aldzabal. *Scripta Mater.* **51**, 795 (2004).
- [142] E. Ma, Y.M. Wang, Q.H. Lu, M.L. Lu, K. Lu. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4932 (2004).
- [143] K. Neishi, Z. Horita, T.G. Langdon. *Scripta Mater.* **45**, 965 (2001).
- [144] R.K. Islamgaliev, N.F. Yunusova, R.Z. Valiev. *Scripta Mater.* **49**, 467 (2003).
- [145] Y. Takayama, N. Furushiro, E. Kimijima, H. Kato. *Mater. Sci. Eng. A* **410/411**, 114 (2005).
- [146] G.F. Wang, K.C. Chan, K.F. Zhang. *Scripta Mater.* **54**, 765 (2006).