

06.5;05.1

Модель растворения пор на границах зерен при отжиге ультрамелкозернистого алюминиевого сплава

© М.Ю. Гуткин¹, Т.С. Орлова², Н.В. Скиба^{1,3,¶}¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: nikolay.skiba@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 мая 2021 г.

В окончательной редакции 7 июня 2021 г.

Принято к публикации 9 июня 2021 г.

Предложена теоретическая модель, описывающая механизм растворения пор на границах зерен в ультрамелкозернистых материалах при длительном отжиге. В рамках модели растворение поры осуществляется за счет испускания вакансий и переползания зернограницных дислокаций вдоль границы зерна к поре. Показано, что при этом происходит существенное понижение полной энергии системы. Результаты модели хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными наблюдениями растворения пор при отжиге ультрамелкозернистого сплава Al–Zr.

Ключевые слова: ультрамелкозернистые материалы, поры, зернограницные дисклинации, зернограницные дислокации.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.18.51472.18872

Материалы с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой часто обладают высокой прочностью в сочетании с достаточной пластичностью [1]. Известно также, что выделение второй фазы в таких материалах может улучшать их механические характеристики [2]. В экспериментах [3–5] отмечалось ускоренное выделение второй фазы в УМЗ-материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации. Например, в алюминиевом УМЗ-сплаве Al–Zr, полученном методом интенсивной пластической деформации и затем отожженном при температуре 230°C, наблюдалось значительное количество наноразмерных выделений фазы Al₃Zr [5]. Однако причины ускоренной кинетики формирования выделений второй фазы в УМЗ-структурах остаются малоизученными. Изучая процесс отжига этого сплава *in situ* в сканирующем просвечивающем электронном микроскопе, Лефевр и др. [6] обнаружили на начальной стадии отжига, в течение первых 10 min, множественное формирование пор по границам зерен (ГЗ) и их тройным стыкам, которое авторы объяснили перестройкой неравновесных ГЗ с выделением и коагуляцией значительного количества свободного объема. На второй (длительной, в течение 3 h) стадии отжига наблюдалось постепенное растворение пор вплоть до полного исчезновения некоторых из них [6]. Такое растворение пор, сопровождаемое эмиссией вакансий, может способствовать ускоренной преципитации в УМЗ-структурах. Для объяснения этого наблюдения авторы [6] предложили теоретическую модель, описывающую растворение поры в тройном стыке ГЗ при длительном отжиге материала. В рамках этой модели зарастание поры, зародившейся, как предполагалось, на стыковой частичной клиновой

дисклинации в тройном стыке ГЗ, осуществлялось за счет переползания зернограницных дислокаций (ЗГД) к поре. Заметим, однако, что многие поры, наблюдавшиеся в работе [6], располагались не в тройных стыках ГЗ, а на их прямолинейных участках, так что предложенную авторами модель нельзя, строго говоря, использовать непосредственно для объяснения исчезновения этих пор. Для этого можно соответствующим образом адаптировать модель, предложенную в [6].

Цель настоящей работы заключается в теоретическом описании процесса растворения поры, образовавшейся на частичной клиновой зернограницной дисклинации, в процессе длительного отжига. Идейной основой для этого описания служит модель из работы [6], существенно переделанная и уточненная для случая отдельной ГЗ.

Известно, что при отжиге неравновесные ГЗ (ГЗ, содержащие внесенные ЗГД) переходят в равновесное состояние за счет уменьшения числа этих ЗГД. Снижение плотности внесенных ЗГД обычно связано с их аннигиляцией, испусканием из ГЗ и/или уходом на зернограницные стоки. В качестве таких стоков могут выступать поры, образовавшиеся на ГЗ. В рамках данной модели, как и ранее [6], предполагается, что движущей силой, способствующей зарастанию пор в процессе отжига, является уменьшение плотности внесенных ЗГД в результате их переползания по ГЗ в сторону пор. Переползание ЗГД к поре приводит к ее постепенному зарастанию за счет испускания вакансий, которые диффундируют преимущественно вдоль этой же ГЗ, способствуя переползанию ЗГД к поре. В результате образуется положительная обратная связь: чем большее число ЗГД подходит к порам, тем сильнее падает упру-

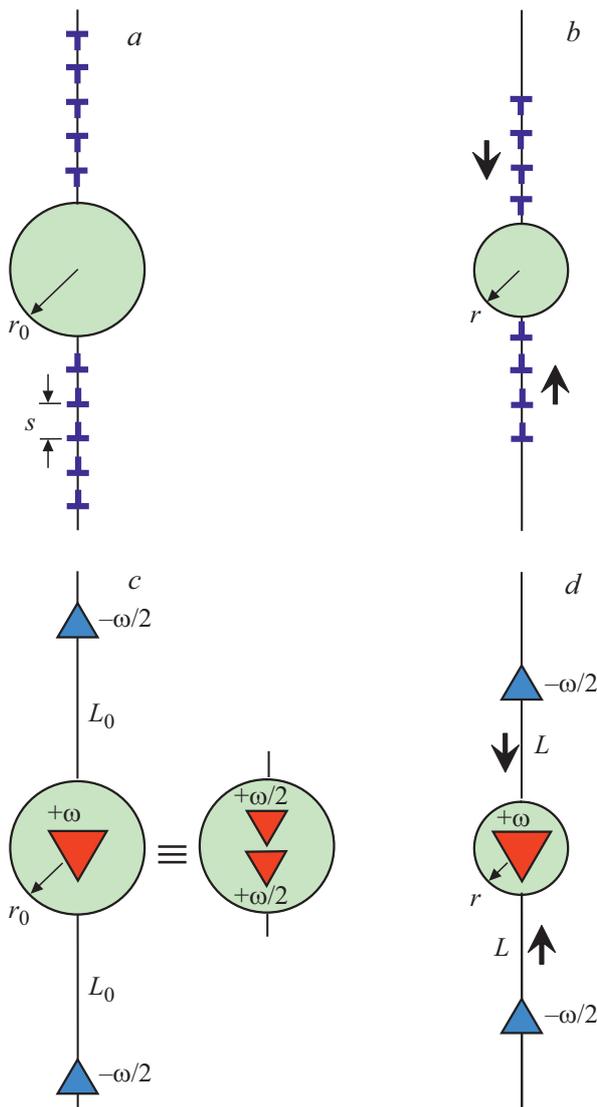


Рис. 1. Модель растворения поры на границе зерна при длительном отжиге в результате переползания к ней внесенных ЗГД. *a* — исходная конфигурация стенок ЗГД вблизи поры; *b* — уменьшение поры за счет переползания к ней ЗГД; *c* — представление стенок внесенных ЗГД в виде линейного дисклинационного квадруполя, состоящего из двух двухосных диполей частичных клиновых дисклинаций с мощностями $\pm\omega/2$ ($\pm\omega/2$ -дисклинаций) и плечами L_0 ; *d* — зарастание поры в результате уменьшения размера дисклинационного квадруполя $2L$.

гая энергия зернограничных дисклинаций, на которых зародились поры, и тем выгоднее становится вакансиям испускаться и обеспечивать переползание последующих ЗГД к этим порам.

На рис. 1 показана двумерная модель зарастания поры в результате переползания внесенных ЗГД вдоль ГЗ с порой при длительном отжиге. В исходном состоянии имеется пора радиусом r_0 , зародившаяся на положительной частичной зернограничной дисклинации с мощностью $+\omega$ ($+\omega$ -дисклинация) (рис. 1, *a*). Вне-

сенные ЗГД изображены в виде двух одинаковых стенок краевых дислокаций противоположных знаков со средним расстоянием s между дислокациями. По мере переползания ЗГД к поре, их поглощения порой и аннигиляции внутри нее происходит уменьшение числа ЗГД и уменьшение радиуса поры $r < r_0$ (рис. 1, *b*). Примыкающие к поре стенки внесенных ЗГД моделируются двумя одинаковыми, но противоположно ориентированными двухосными диполями частичных клиновых дисклинаций [7] мощности $\pm\omega/2$ ($\pm\omega/2$ -дисклинации) (рис. 1, *c*), так что модуль суммарной мощности отрицательных $-\omega/2$ -дисклинаций равен величине мощности $+\omega$ -дисклинации, расположенной внутри поры. Таким образом, отрицательные $-\omega/2$ -дисклинации вместе с положительной стыковой $+\omega$ -дисклинацией образуют два дисклинационных диполя с плечами L_0 и мощностью $\pm\omega/2$ ($\pm\omega/2$ -диполи) (рис. 1, *c*) — линейный дисклинационный квадруполь (ДК) [7]. В этом случае переползание внесенных ЗГД к зарастающей поре эквивалентно уменьшению плеча $L < L_0$ этих дисклинационных диполей и общего размера ДК $2L < 2L_0$ (рис. 1, *d*).

Рассмотрим энергетические характеристики начального этапа растворения поры в результате уменьшения размера ДК $2L$ на расстояние $2p$. В этом случае в предположении, что $L \gg r$, при расчете энергии ДК можно не учитывать влияние на нее свободной поверхности поры. Предположим, что 1) все вакансии, испущенные порой, поглощаются ЗГД; 2) все ЗГД переползают синхронно, сохраняя постоянным период в своих стенках (рис. 1, *a, b*). При уменьшении радиуса поры от начального r_0 до текущего значения r пора испускает вакансии в количестве $n \approx V/a^3 \approx \pi(r_0^2 - r^2)/a^2$, где V — изменение объема поры в расчете на одну поперечную атомную плоскость толщиной a . Распределение этих вакансий равномерно по $2N = 2(L_0 - r_0)/s$ ЗГД в двух стенках приводит к их синхронному переползанию на расстояние $p \approx an/(2N) \approx s(r_0^2 - r^2)/q$, где $q = 2a(L_0 - r_0)/\pi$ — эффективная площадь поперечного сечения стенки. Отсюда находим, что $r \approx r_0[1 - pq/(sr_0^2)]^{1/2}$. В экспериментах [6] наблюдались зернограничные поры радиуса $r_0 \approx 30\text{--}40$ nm. При этом характерные размеры содержащих эти поры ГЗ составляли $L_0 \approx 200\text{--}300$ nm. При $a \approx 0.3$ nm получаем, что безразмерный параметр $\beta = q/r_0^2$ был равен примерно 0.02–0.06. Для случая переползания ЗГД на относительно большое расстояние (при $p > s$) введем обозначение $m = p/s$. Его целая часть $[m]$ показывает число ЗГД, достигших границы поры, поглощенных ею и аннигилировавших внутри нее. В итоге имеем $r \approx r_0(1 - 0.04m)^{1/2}$, где взято среднее значение $\langle\beta\rangle \approx 0.04$.

Запишем теперь разность энергий ΔW между текущим состоянием дефектной системы в виде поры радиусом r и ДК размером $2L = 2(L_0 - p)$ с полной энергией W и исходным состоянием этой системы с соответствующими параметрами r_0 и L_0 и полной энергией W_0 . Переход между этими состояниями энергетически выгоден при выполнении условия $\Delta W = W - W_0 < 0$.

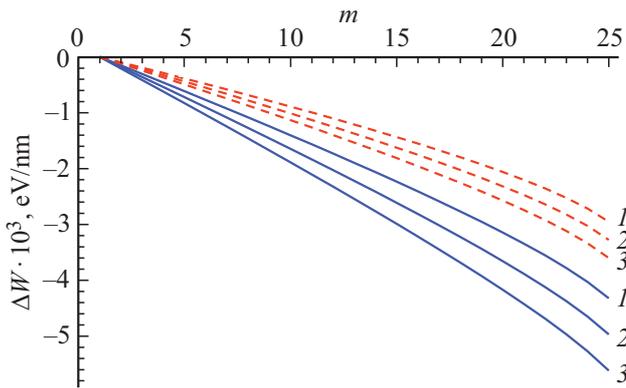


Рис. 2. Зависимость разности энергий ΔW от числа m ЗГД, поглощенных порой, при $s = 0.5$ nm (сплошные кривые) и 1 nm (штриховые кривые) и разных начальных размерах дисклиниционного квадруполя: $2L_0 = 400$ (1), 500 (2) и 600 nm (3).

Разность энергий ΔW можно записать в виде

$$\Delta W = E_s + E_\gamma + E_{gb} - E_{s0} - E_{\gamma 0}, \quad (1)$$

где $E_{s0} = D\omega^2 L_0^2 \ln 2/2$ и $E_s = D\omega^2 L^2 \ln 2/2$ — упругие энергии ДК [7] до и после уменьшения его размера, $E_{\gamma 0} = 2\pi r_0 \gamma_s$ и $E_\gamma = 2\pi r \gamma_s$ — энергии поверхности поры до и после начала ее зарастания по мере уменьшения размера ДК, $E_{gb} = 2p\gamma_{gb}$ — энергия новых участков ГЗ, появившихся в результате зарастания поры. Здесь $D = G/[2\pi(1-\nu)]$, G — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, γ_s — удельная энергия поверхности поры, γ_{gb} — удельная энергия ГЗ. Тогда с учетом полученной выше зависимости $r(m)$ выражение (1) преобразуется к виду

$$\Delta W \approx 2\gamma_{gb}ms - 2\pi\gamma_s r_0(1 - \sqrt{1 - 0.04m}) - D\omega^2 ms(2L_0 - ms) \ln 2/2. \quad (2)$$

С помощью выражения (2) построим численно зависимости изменения энергии ΔW от числа m ЗГД, на которое уменьшилось количество ЗГД в стенках в результате их поглощения порой и последующей аннигиляции. Расчет проведем на примере УМЗ-сплава Al–Zr, используя следующие значения параметров материала: $G = 27$ GPa, $\nu = 0.31$, $b = 0.1$ nm, $\gamma_s = 1.5$ J · m⁻², $\gamma_{gb} = 0.5$ J · m⁻². Остальные параметры дефектной системы положим равными $r_0 = 40$ nm, $L_0 = 200, 250$ и 300 nm, $\omega \approx b/s$, $s = 0.5$ и 1 nm. Полученные при этих значениях расчетные зависимости $\Delta W(m)$ представлены на рис. 2. Из них видно, что уменьшение размера ДК и соответствующее уменьшение размера поры сопровождаются значительным снижением полной энергии системы.

Таким образом, разработана теоретическая модель, описывающая механизм наблюдавшегося в [6] растворения пор на прямолинейных участках ГЗ в УМЗ-материалах при длительном отжиге. Согласно этой

модели, зарастание поры, зародившейся на зернограничной дисклиниции, осуществляется путем испускания вакансий, которые мигрируют по ГЗ и поглощаются ЗГД, переползающими за счет поглощения вакансий к поре. На примере УМЗ-сплава Al–Zr показана энергетическая выгодность рассмотренного процесса растворения пор. Предложенный механизм растворения пор в УМЗ-материалах хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [4–6].

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00474), а также (для Н.В. Скибы) Министерства науки и высшего образования РФ (задание № 0784-2020-0027).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng. A.*, **540**, 1 (2012). DOI: 10.1016/j.msea.2012.01.080
- [2] A. Deschamps, G. Fribourg, Y. Bréchet, J.L. Chemin, C.R. Hutchinson, *Acta Mater.*, **60**, 1905 (2012). DOI: 10.1016/j.actamat.2012.01.002
- [3] X. Sauvage, A. Duchaussoy, G. Zaher, *Mater. Trans.*, **60**, 1151 (2019). DOI: 10.2320/matertrans.MF201919
- [4] Y. Nasedkina, X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, N.A. Enikeev, *J. Alloys Compd.*, **710**, 736 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.312
- [5] T.A. Latynina, A.M. Mavlyutov, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, T.S. Orlova, *Phil. Mag.*, **99**, 2424 (2019). DOI: 10.1080/14786435.2019.1631501
- [6] W. Lefebvre, N.V. Skiba, F. Chabanais, M.Yu. Gutkin, T.S. Orlova, L. Rigutti, M.Yu. Murashkin, *J. Alloys Compd.*, **862**, 158455 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158455
- [7] В.И. Владимиров, А.Е. Романов, *Дисклиниции в кристаллах* (Наука, Л., 1986).