

К ТЕОРИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ НАНОСТРУКТУР ДЕФОРМИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*Л. С. Васильев**

*Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук
426000, Ижевск, Россия*

Поступила в редакцию 20 июля 2007 г.,
после переработки 6 ноября 2008 г.

Рассмотрены механизмы, определяющие кинетику установления предельных состояний в деформируемых наноструктурах твердых тел. Эти состояния характеризуются минимально возможным средним размером нанозерен. Показано, что предельные состояния соответствуют точке динамического равновесия конкурирующих процессов фрагментации и деформационно-индуцированного роста нанозерен.

PACS: 64.70.Nd

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования процессов измельчения наноструктуры при пластическом деформировании металлов показывают, что для каждой металлической системы и определенного способа деформирования существует состояние предельной фрагментации нанозерен [1–17], обозначим его символом LS . Оно характеризуется минимально возможным средним размером нанозерна. Так, при механоактивации порошков железа с углеродом в шаровых планетарных мельницах средней мощности невозможно получить наноструктуру со средним размером нанозерна меньше 3–5 нм [1–3]. Аналогичные данные получены и для других металлических систем [4–11]. Установлено также, что при определенных условиях деформационного воздействия наноструктуры некоторых металлических систем аморфизируются [4, 6, 12–17]. Это означает, что в данном случае предельным состоянием является аморфно-кластерная структура.

С другой стороны, известны многочисленные экспериментальные факты, указывающие на то, что процессы пластического деформирования приводят к превращению изначально стабильной (или метастабильной) аморфной структуры в наноструктуру, т. е. к процессу роста нанозерен из более мелких кластеров аморфной структуры [4, 6, 15–25]. Та-

ким образом, пластическое деформирование может как укрупнять достаточно мелкие нанозерна, так одновременно и фрагментировать нанозерна больших размеров.

Теоретические разработки по этой проблеме в настоящее время находятся в стадии начального обсуждения.

Для объяснения процессов деформационного измельчения нанозерен выдвигалось несколько гипотез [26–28]. В работах [26, 27] принималось, что при описании поведения деформируемых наноструктур можно использовать аналогии с процессами, сопровождающими пластическое деформирование крупнозернистых материалов. Согласно этому предположению, на начальном этапе пластическое деформирование вызывает в наноструктуре накопление большого количества дислокаций. Далее развивается процесс динамической полигонизации и образуется субзернистая структура нанозерен. В результате первичное нанозерно разбивается на более мелкие блоки, разделенные малоугловыми границами и т. д. Наиболее слабым местом в этой схеме является гипотеза о дислокационных механизмах наноструктурирования зерен малых размеров. Экспериментально установлено, что в нанозернах размером $2R \leq 20\text{--}30$ нм (R — средний радиус нанокристаллита) дислокации практически отсутствуют [29–32].

В работе [10] предел фрагментирования нанозерен рассматривался как результат конкуренции процесса динамической полигонизации зерна в по-

*E-mail: uds@pti.udm.ru

ле напряжений дисклинаций и процесса диффузионной релаксации этих напряжений. Однако известно, что дислокационные стенки, фрагментирующие зерно при полигонизации, представляют собой малоугловые межкристаллитные границы. В то же время экспериментальные данные указывают на то, что в результате пластического деформирования более мелкие нанозерна окружены большеугловыми границами общего типа и специальными границами [18–27, 33, 34].

Альтернативный подход к проблеме фрагментирования наноструктуры был предложен в работе [28], в которой анализировались возможности всех механизмов пластического деформирования металлов применительно к условиям механической обработки наноструктур. В результате было показано, что разбиение зерен первичной наноструктуры на более мелкие фрагменты оказывается возможным благодаря процессам двойникования решетки при деформировании. В металлах, обладающих полиморфными модификациями, фрагментация зерен может осуществляться и при фазовых превращениях мартенситного типа, протекающих в области стабильности равновесной низкотемпературной фазы. Эти выводы хорошо согласуются с известными экспериментальными данными, полученными методами электронной микроскопии высокого разрешения [33, 34].

Механизмы деформационного двойникования рассматривались также в работе [35] с привлечением дисклинационных представлений о дефектной подсистеме наноструктур. Однако возможность существования дисклинаций в наноструктурах с достаточно малым размером зерен в этой работе не доказана, к тому же она вызывает определенные сомнения. Действительно, дисклинации всегда создают вокруг себя значительные внутренние напряжения. Однако, благодаря высокой диффузионной подвижности атомов в наноструктурах, эти напряжения должны быстро исчезать при релаксации системы к более равновесному (ненапряженному) состоянию [10, 36]. Это приведет к тому, что в наноструктурах с достаточно малым размером зерен в равновесном (или метастабильном) состоянии дисклинации также будут исчезать. Зарождение же новых дисклинаций в процессе пластического деформирования требует напряжений, сравнимых с теоретическим пределом прочности [37].

В дискуссии о механизмах роста зерен при пластическом деформировании наноструктурированных металлов также пока не найдено единого

мнения. В работах [15–17] это явление рассматривается как возможное следствие процессов динамической рекристаллизации. В этом случае скорость процесса рекристаллизации должна зависеть от степени наклепа материала [38].

Авторы работ [18–27] полагают, что увеличение размеров зерен происходит из-за миграции межкристаллитных границ при деформировании. Между тем очевидно, что не всякий процесс миграции границ может вызвать укрупнение нанозерен. Для этого необходимо, чтобы некоторые нанозерна имели определенные преимущества, обеспечивающие их рост за счет других нанозерен. Однако механизмов отбора таких нанозерен, определяющих реальные термодинамические стимулы для осуществления процесса деформационной нанокристаллизации, в работах [18–27] не предлагается.

Отметим также, что сложные по химическому составу нанокристаллические сплавы представляют собой взаимодействующие смеси различных фаз и химических соединений основного металла с примесными и легирующими элементами [4–12, 15–27]. Известно, что деформационное воздействие на наноструктуры металлических систем может приводить к интенсивному растворению химических соединений, вызывая синтез неравновесных и метастабильных фаз металла, значительно пересыщенных по содержанию инородных элементов [39–42]. Эти явления значительно усложняют общее теоретическое рассмотрение проблемы предельного состояния наноструктур.

Таким образом, процесс достижения наноструктурой состояния LS является достаточно сложным и многофакторным явлением, теоретическое описание которого далеко от завершения. Приведенный выше обзор экспериментальных данных позволяет предположить, что предел измельчения нанозерен является результатом конкуренции процессов растворения химических соединений, фрагментирования и роста кристаллитов, а также синтеза новых метастабильных и неравновесных фаз. Важным обстоятельством является то, что все эти явления инициируются одним источником — процессом пластического деформирования.

Провести рассмотрение всего многообразия задач, связанных с проблемой существования LS -структур, в одной работе невозможно. Поэтому целью этой работы является обсуждение проблемы LS -наносистем, в которых процессы растворения химических соединений и синтеза неравновесных фаз несущественны. К подобным системам относятся наноструктурированные металлы и их сплавы,

содержащие небольшие количества посторонних атомов. В такой постановке задача сводится к построению математической модели конкуренции процессов измельчения и роста нанокристаллитов, реализующихся в наиболее простых, но принципиально важных вариантах. На этой основе можно дать достаточно корректное описание кинетических механизмов возникновения состояния LS в простых наносистемах и оценить зависимости структурных параметров предельного состояния от условий пластического деформирования. Такой подход может создать определенные предпосылки для исследования состояния LS в сложных по химическому составу нанокристаллических материалах.

2. КИНЕТИКА ДЕФОРМАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НАНОЗЕРЕН МАЛЫХ РАЗМЕРОВ

Из литературы известно, что состояние LS кристаллитов при пластическом деформировании наноструктур металлов достигается при значениях среднего радиуса зерна, оцениваемых неравенством $2R \leq 20\text{--}30$ нм [1–25]. Во Введении указывалось, что процессы фрагментирования наноструктур вблизи предельного состояния должны развиваться по механизмам, не связанным с дислокационными или дисклинационными представлениями. Наиболее универсальным из них является механизм деформационного двойникования. В работе [28] были исследованы условия реализации этого процесса теоретическими методами. В работах [33, 34] двойникование при пластическом деформировании наноструктур наблюдалось экспериментально.

Известно, что при межзеренном скольжении деформационные двойники зарождаются по границам нанокристаллитов, вблизи участков с повышенной концентрацией напряжений [33, 34, 37, 38]. Такие участки всегда существуют, поскольку реальные поверхности, по которым локализовано пластическое течение имеют шероховатый рельеф. Обычно он составлен из плоских фрагментов огранки нанокристаллитов, по-разному ориентированных друг к другу и к среднему положению поверхности пластического течения. Можно оценить средние значения максимальных напряжений σ_{max} на выступающих из-за шероховатости гранях нанокристаллитов. Пусть σ_{ex} — среднее значение сдвигового напряжения, действующего на произвольной поверхности пластического течения в результате внешнего воздействия. Локальные напряжения на этой поверхно-

сти распределены неравномерно. Их величина колеблется между значением σ_{max} и минимальным значением σ_S . Это приводит к тому, что на поверхностях течения всегда существуют значительные градиенты напряжений, однако среднее значение локальных напряжений по поверхности должно быть равно напряжению σ_{ex} . Функцию распределения локальных напряжений всегда можно представить в виде ряда Фурье. В наиболее часто используемой модели наноструктуры материал представляется в виде периодически упакованного набора из одинаковых кристаллитов определенной формы [5, 10, 26, 27]. В этом случае ряд будет содержать лишь одно гармоническое слагаемое, наиболее полно отражающее свойства периодичности наноструктуры по всем направлениям в плоскости пластического течения. В рамках такой модели получим

$$\sigma_{max} = 2\sigma_{ex} - \sigma_S. \quad (1)$$

При пластическом деформировании величина σ_S не может быть меньше максимального упругого напряжения, который выдерживает материал до начала пластического течения, поэтому параметр σ_S следует положить равным пределу упругости. Формула (1) не учитывает особенностей распределения нанозерен по размерам, поэтому она дает минимальную оценку концентрации напряжений в объеме материала.

Для описания кинетики измельчения нанозерен необходимо оценить скорость процесса деформационного двойникования. Этот процесс является структурным превращением и развивается по механизму фазового превращения первого рода [28, 37, 38]. Следовательно, его кинетика должна быть рассмотрена в рамках общих методов кинетической теории структурно-фазовых превращений [43–46].

Следуя работам [28, 37, 38], полагаем, что деформационный двойник вырастает из двойниковой прослойки минимального размера (критического зародыша двойника), возникающей на тех гранях нанокристаллитов, на которых внутренние напряжения сконцентрированы в наибольшей степени. Поскольку двойник растет со скоростью, близкой к скорости звука, самым медленным этапом при формировании двойника является процесс возникновения критического зародыша. Пусть величина J равняется количеству зародышей критического размера, появляющихся в нанозерне за единицу времени (поток критических зародышей [43]). Это основной кинетический параметр процесса превращения. Его можно найти, решая кинетическое уравнение для функции распре-

деления по размерам зародышей, флуктуационно возникающих в неравновесной термодинамической системе, представляющей пластически деформируемый наноматериал. Стационарное решение этой задачи дается выражением [43–46]

$$\tau_d = \frac{1}{N_d \omega} \exp \frac{\Delta G_d}{kT}. \quad (2)$$

Здесь $\tau_d = 1/J$ — среднее по ансамблю время, необходимое для появления одного критического зародыша двойника, ω — частота фононных колебаний, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ΔG_d — работа по образованию зародыша критического размера, равная изменению термодинамического потенциала Гиббса при появлении зародыша, N_d — количество атомов на гранях нанозерна, подвергаемых двойникованию:

$$N_d = 2n_f n_a P_d, \quad (3)$$

n_f — среднее количество граней в огранке нанокристаллитов, n_a — количество атомов на одной грани, P_d — вероятность того, что в огранке встретится грань, совпадающая с плоскостью двойникования материала. К примеру, в наноструктурах $n_f \approx 12$ –14, а в ОЦК-решетках плоскости двойникования {112} встречаются с вероятностью $P_d \approx 0.3$.

Отметим, что термодинамический параметр ΔG_d появляется в выражении (2) не в связи с применением термодинамических методов к решению проблемы определения величины J , а как результат решения чисто кинетической задачи для сильно неравновесной открытой термодинамической системы [43–46].

Важной особенностью выражения (2) является то, что оно получено для критического зародыша произвольной формы, и величина ΔG_d существенно зависит от геометрических параметров этой формы. В связи с этим применение формулы (2) имеет определенную специфику. Дело в том, что в объеме неравновесной системы одновременно могут возникать зародыши разной формы. Скорость же процесса превращения будет определяться только теми из них, которым будет соответствовать минимально возможная в условиях заданного внешнего воздействия работа ΔG_d . Из формулы (2) видно, что в этом случае поток зародышей будет максимальным, а экспоненциальная зависимость величины τ_d от ΔG_d резко ограничивает возможности зародышей другой формы повлиять на процесс превращения [43–46]. Поскольку двойниковая прослойка зарождается на гранях нанокристаллита, энергетиче-

ски наиболее выгодной является форма когерентного зародыша двойника в виде плоского круглого диска толщиной h , ограниченного по периметру замкнутой петлей двойнивающей дислокации радиуса r [28]. В этом случае изменение термодинамического потенциала Гиббса при образовании зародыша двойника равно

$$\Delta G = -\sigma_{max} \varepsilon \pi r^2 h + \pi \gamma r^2 + 2\pi r h^2 \varepsilon^2 \varepsilon_d. \quad (4)$$

Здесь первое слагаемое равно работе внешних напряжений, второе связано с поверхностной энергией двойника, третье дает энергетический вклад от двойнивающей дислокации, ε — сдвиговая деформация двойникования, γ — свободная энергия поверхности двойника, ε_d — постоянная, значение которой определяет среднюю энергию единицы длины дислокационных петель скольжения при малых значениях радиуса.

Варьируя выражение (4) по параметрам r и h , из условия максимума термодинамического потенциала на вершине энергетического барьера получим величины, характеризующие размеры критического зародыша и работу по его образованию:

$$h_d \approx \frac{4\gamma}{3\sigma_{max} \varepsilon}, \quad (5)$$

$$r_d \approx \frac{16\gamma}{3\sigma_{max}^2} \varepsilon_d, \quad (6)$$

$$\Delta G_d \approx \frac{\pi}{3} \gamma r_d^2. \quad (7)$$

Соотношения (2)–(7) позволяют определить скорость процесса деформационного фрагментирования нанозерен при двойниковании. Предположим, что в наноструктуре имеется $n(V)$ нанозерен, где V — объем нанозерна. Тогда скорость уменьшения величины $n(V)$ определится формулой [43–46]

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_d = -\frac{n(V)}{\tau_d(V)}. \quad (8)$$

Индекс « d » у производной по времени означает, что описываемый ею процесс контролируется деформационным двойникованием.

3. КИНЕТИКА РОСТА НАНОЗЕРЕН ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛОВ ВБЛИЗИ СОСТОЯНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО ФРАГМЕНТИРОВАНИЯ

Во Введении отмечалось, что рост нанозерен при $2R \leq 20$ –30 нм должен быть связан с процессами

миграции межкристаллитных границ. При деформационном воздействии на наноструктуру возникает несколько термодинамических стимулов, способствующих развитию этого процесса. Предварительно отметим, что наноструктура, обладая повышенной свободной энергией межкристаллитных границ, сама по себе уже является термодинамически неравновесным объектом. Следовательно, даже в отсутствие внешних механических напряжений у нее всегда имеется естественный термодинамический стимул к укрупнению нанозерен, связанный с понижением свободной энергии границ. Однако при достаточно низких температурах кинетические механизмы понижения свободной энергии могут оказаться настолько заторможенными, что при отсутствии внешних воздействий наноструктуру можно считать стабильной (или метастабильной). Поэтому ниже будут приведены наиболее существенные варианты нарушений метастабильности исходной наноструктуры в условиях интенсивной пластической деформации.

Анализ основных термодинамических стимулов, контролирующих процесс роста нанозерен малых размеров, был проведен в работе [47]. Его результаты сводятся к следующему. Из-за анизотропии упругих свойств и различий в ориентации друг относительно друга нанозерна по-разному накапливают упругую энергию при деформировании. Возможные отклонения плотности упругой энергии, возникающие у нанокристаллитов, в среднем по углам разориентировки равны

$$\Delta E \approx \frac{H}{4\mu} E_{is}. \quad (9)$$

Здесь H — фактор анизотропии [37], μ и E_{is} — соответственно модуль сдвига и плотность упругой энергии в изотропной среде. Силы, действующие на межкристаллитные границы, оказываются неуравновешенными. Из-за этого среднее значение механического напряжения, действующего на межкристаллитные границы при деформировании, равно [47]

$$\sigma_H = \frac{H}{2\pi\mu} \sigma_{ex}. \quad (10)$$

В результате равновесное существование некоторых нанокристаллитов становится термодинамически невыгодным. Такие кристаллиты постепенно исчезают, давая возможность для роста других нанозерен. Таким образом возникает процесс структурного превращения, протекающий по механизму фазового перехода первого рода. Основные этапы этого процесса показаны на рис. 1, 2. На рис. 1 изображены

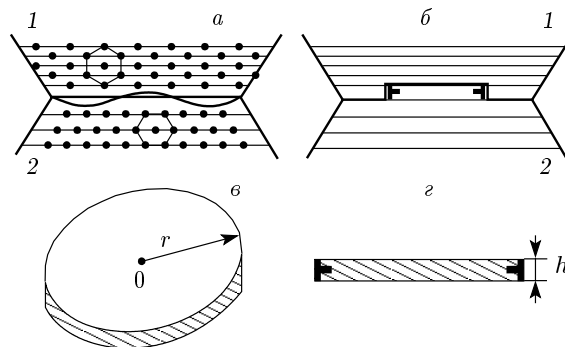


Рис. 1. Термофлуктуационный механизм роста нанозерен: *a* — флуктуации положения межкристаллитной границы при конечной температуре; *б* — начальный этап процесса прорастания нанозерна 2 в нанозерно 1; *в, г* — модель критического зародыша дискообразной формы

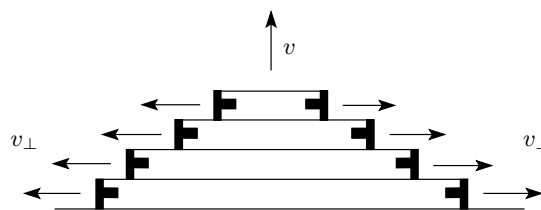


Рис. 2. Механизм послойного роста нанозерен малых размеров

два соседних кристалла 1 и 2, повернутые друг относительно друга на некоторый угол. В условиях термодинамического равновесия граница между ними испытывает небольшие тепловые флуктуации формы (рис. 1*a*). В случае, когда процесс деформирования создает условия для роста кристалла 2, условия равновесия на границе между кристаллами нарушаются. Это приводит к росту флуктуаций формы и возникновению на границе между ними критического зародыша кристаллической структуры зерна 2 со стороны зерна 1 (см. рис. 1*б*). Ранее уже отмечалось, что в подобных случаях энергетически наиболее выгоден зародыш, представляющий собой плоский диск, ограниченный по периметру призматической дислокационной петлей (рис. 1*в, г*). Рост зародыша вдоль межкристаллитной границы приводит к прорастанию зерна 2 в объем зерна 1 ровно на один слой. Далее этот процесс повторяется вновь (см. рис. 2). Послойный рост зерна 2 будет протекать до тех пор, пока не исчезнет зерно 1, или в результате пластического деформирования не изменится напряженное состояние кристаллитов.

Для описания кинетики роста нанокристаллитов необходимо определить характерные временные параметры этого процесса. Это можно сделать, используя применявшиеся выше методы кинетической теории фазовых превращений [43–46]. Для рассматриваемого случая время ожидания появления первого зародыша роста в нанокристаллите определим выражением [43–46]

$$\tau_{c1} = \frac{1}{n_a \nu} \exp \frac{U + \Delta G_c}{kT}. \quad (11)$$

Здесь U — энергия активации механизма диффузионного роста зародыша, ΔG_c — работа по созданию критического зародыша роста зерна, равная изменению термодинамического потенциала Гиббса при возникновении зародыша.

Изменение термодинамического потенциала Гиббса при появлении плоского зародыша произвольного радиуса r и толщины h равно

$$\Delta G(r) = -\pi r^2 h (\Delta E + \sigma_H) + 2\pi r b^2 \varepsilon_c. \quad (12)$$

Здесь первое слагаемое определяет работу внешних напряжений, затраченную на перемещение межкристаллитной границы, второе слагаемое равно энергии призматической дислокационной петли, ограничивающей зародыш [37]. Величина

$$\varepsilon_c = \left\langle \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \left(\ln \frac{8r}{a} - 1 \right) \right\rangle \quad (13)$$

определяет среднее значение энергии, приходящейся на единицу длины призматической дислокационной петли превращения с единичным вектором Бюргерса, a — параметр решетки, ν — коэффициент Пуассона. Угловые скобки в формуле (13) означают операцию усреднения по малым значениям радиуса. Реальный вектор Бюргерса призматической петли связан с толщиной зародыша соотношением

$$b = \xi \bar{h}, \quad (14)$$

где ξ — средняя величина относительной деформации, необходимой для совпадения толщины h_1 горизонтального слоя атомов решетки первого зерна с толщиной h_2 параллельного слоя атомов решетки второго зерна (см. рис. 1а,б):

$$h_2 = (1 + \xi)h_1. \quad (15)$$

Поскольку в огранке нанокристаллитов могут встречаться различные по структуре межатомные плоскости, в формулах (11)–(14) используются средние значения величин h_1 , h_2 и ξ , вычисляемые с учетом

статистического распределения этих плоскостей. К примеру, в ОЦК-решетках $\bar{h} \approx a/2$ и $\xi \approx 0.3$.

Из выражения (12) следует, что толщина критического зародыша должна быть фиксированной и равной минимальному значению \bar{h} . Приравняв вариацию термодинамического потенциала (12) по переменной r нулю, получим выражение для радиуса r_c критического зародыша:

$$r_c = \frac{\xi^2 \bar{h} \varepsilon_c}{\Delta E + \sigma_H}. \quad (16)$$

Подстановка этого выражения в формулу (12) дает работу по созданию зародыша:

$$\Delta G_c = \frac{\pi \bar{h}^3 \xi^4 \varepsilon_c^2}{\Delta E + \sigma_H}. \quad (17)$$

При послыном росте зерна 2, имеющего размеры, близкие к предельному размеру, скорость миграции межкристаллитной границы равна

$$v = \bar{h} / \tau_{c1}. \quad (18)$$

Отсюда находим время, необходимое для полного прорастания зерна 2 в объем зерна 1:

$$\tau_c = 2\tau_{c1} R / \bar{h}. \quad (19)$$

Эта величина является основным временным параметром, определяющим кинетику процесса роста. Для скорости увеличения числа крупных зерен с объемом V можно получить выражение

$$\frac{dn(V)}{dt} = \frac{n'}{2\tau_c} p(n'). \quad (20)$$

Здесь n' — количество нанозерен с объемом $V/2$ (см. ниже), $p(n')$ — вероятность того, что рядом с зерном меньшего размера находится еще одно такое же зерно.

4. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТОЯНИЯ LS НАНОСТРУКТУРЫ

Полученные результаты позволяют построить математическую модель, достаточно точно описывающую процесс установления динамического равновесия между процессами измельчения и роста нанозерен. Рассмотрим эволюцию структуры наноматериала в некотором состоянии фрагментирования ($S1$), находящемся в достаточной близости от LS . Определим $S1$ равенством

$$\tau_d = \tau_c. \quad (21)$$

Физический смысл этого соотношения состоит в том, что оно определяет условие равной конкуренции процессов фрагментации и роста нанозерен. Очевидно, что при $\tau_d \ll \tau_c$ значительно преобладают процессы фрагментации нанозерен, а при $\tau_d \gg \tau_c$ полностью доминируют процессы роста.

Допустим, что в состоянии $S1$ все нанокристаллиты имеют одинаковое значение среднего радиуса R_1 , их количество равно

$$n_1^{(1)} = \frac{V}{V_1}, \quad (22)$$

где V — объем материала, V_1 — объем нанозерна с радиусом R_1 . Величину R_1 легко определить из формулы (21), подставив в нее выражения (2) и (19). В итоге получим

$$R_1 = \frac{\bar{h}}{4n_f P_d} \exp \frac{\Delta G_d - \Delta G_c - U}{kT}. \quad (23)$$

Состояние $S1$ всегда можно рассматривать как некоторое флуктуационное отклонение от состояния LS , возникшее при деформационном воздействии. Поскольку условия динамического равновесия в $S1$ нарушены, система генерирует релаксационные процессы, восстанавливающие LS . Ясно, что переход из $S1$ в LS может сопровождаться ростом определенной части нанозерен с радиусом R_1 до некоторого значения радиуса $R_2 > R_1$. Обозначим количество нанозерен с радиусами R_2 и R_1 в переходных состояниях соответственно n_2 и n_1 . Символами N_2 и N_1 будем обозначать соответствующие множества нанозерен. Значения величин n_2 и n_1 должны формироваться при конкуренции процессов роста с процессами фрагментации зерен. Это означает, что в переходных состояниях могут находиться нанозерна, радиус которых меньше R_1 .

Статистическое распределение нанозерен по размерам и форме всегда непрерывно и практически никогда точно не известно, поэтому задача о фрагментировании нанозерен может быть решена только на основе приближенных моделей. В рамках такой модели заменим точное непрерывное распределение геометрических параметров зерен на дискретное (это обычное приближение в статистических теориях). Поскольку двойники влияют друг на друга своими полями напряжений, возникновение двух двойников в непосредственной близости друг от друга практически невозможно [37, 38]. Это означает, что нанозерна достаточно малых размеров могут дробиться преимущественно только на две части. Для определенности будем полагать, что нанозерна множеств N_2 и N_1 при фрагментировании делят-

ся на две равные половины. При дискретном описании статистических распределений дробление интервала на равные части является обычным приближением. Принимая такую модель, получим, что нанозерна множества N_2 должны иметь объем $2V_1$ и при фрагментировании превращаются в нанозерна множества N_1 . В то же время нанозерна множества N_1 при фрагментировании также делятся пополам и образуют множество $N_{1/2}$, содержащее нанозерна с объемом, равным $V_1/2$. Число нанозерен в множестве $N_{1/2}$ обозначим символом $n_{1/2}$. Вкладом от процессов роста нанозерен множества N_2 и фрагментирования нанозерен множества $N_{1/2}$ будем пренебрегать (оценка этого приближения дана ниже). Таким образом, в рамках представленной модели процесс перехода системы из состояния $S1$ в состояние LS сводится к конкуренции структурных превращений на трех множествах нанозерен N_2 , N_1 , $N_{1/2}$. Используя уравнения (8), (20) и условие сохранения объема материала, можно составить систему кинетических уравнений, описывающих процесс установления состояния динамического равновесия:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_{1,d}} + \frac{n_{1/2}}{2\tau_{1/2,c}} p_{1/2} - \frac{2n_2}{\tau_{2,d}} + \frac{n_1}{\tau_{1,c}} p_1, \quad (24)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_{2,d}} + \frac{n_1}{2\tau_{1,c}} p_1, \quad (25)$$

$$\frac{dn_{1/2}}{dt} = -\frac{2n_1}{\tau_{1,d}} + \frac{n_{1/2}}{\tau_{1/2,c}} p_{1/2}, \quad (26)$$

$$n_1^{(1)} = 2n_2 + n_1 + \frac{n_{1/2}}{2}. \quad (27)$$

Здесь

$$p_i = \frac{V_i n_i}{V} \quad (28)$$

— вероятность найти в произвольной точке объема материала нанозерно множества N_i с объемом V_i и характерными временами превращений $\tau_{i,d}$ и $\tau_{i,c}$ ($i = 2, 1, 1/2$).

В состоянии LS производные по времени в выражениях (25)–(27) обращаются в нуль и полная система уравнений приобретает следующий вид:

$$-\frac{n_1^{(0)}}{\tau_{1,d}} + \frac{n_{1/2}^{(0)}}{2\tau_{1/2,c}} p_{1/2}^{(0)} - \frac{2n_2^{(0)}}{\tau_{2,d}} + \frac{n_1^{(0)}}{\tau_{1,c}} p_1^{(0)} = 0, \quad (29)$$

$$-\frac{n_2^{(0)}}{\tau_{2,d}} + \frac{n_1^{(0)}}{2\tau_{1,c}} p_1^{(0)} = 0, \quad (30)$$

$$-\frac{2n_1^{(0)}}{\tau_{1,d}} + \frac{n_{1/2}^{(0)}}{\tau_{1/2,c}} p_{1/2}^{(0)} = 0, \quad (31)$$

$$n_1^{(1)} = 2n_2^{(0)} + n_1^{(0)} + \frac{n_{1/2}^{(0)}}{2}. \quad (32)$$

Индекс «(0)» у всех величин, фигурирующих в формулах (29)–(32), означает их принадлежность к структуре LS .

Система уравнений (29)–(32) имеет единственное решение:

$$\begin{aligned} n_2^{(0)} &= 0.04n_1^{(1)}, & n_1^{(0)} &= 0.35n_1^{(1)}, \\ n_{1/2}^{(0)} &= 1.05n_1^{(1)}. \end{aligned} \quad (33)$$

Этот результат означает, что

$$n_2^{(0)} = 3\%, \quad n_1^{(0)} = 24\%, \quad n_{1/2}^{(0)} = 73\% \quad (34)$$

от общего числа нанокристаллитов в LS . Отсюда находим среднее значение радиуса нанокристаллита $\bar{R} = 0.85R_1$. С помощью формулы (23) получим

$$\bar{R} = \frac{0.85\bar{h}}{4n_f P_d} \exp \frac{\Delta G_d - \Delta G_c - U}{kT}. \quad (35)$$

Соотношения (22), (23) и (33)–(35) достаточно точно определяют значения параметров состояния LS в зависимости от условий деформирования. Это можно проверить следующим методом. В системе уравнений (29)–(32) не учтен вклад от процессов роста нанокристаллитов из множества N_2 . Данные (34) показывают, что с точностью до ошибки порядка 3% можно вообще пренебречь всеми нанокристаллитами множества N_2 . Следовательно, без большого ущерба для точности расчетов можно положить $n_2 = 0$. В таком случае модель трех конкурирующих множеств позволяет учесть вклад от процессов фрагментации нанокристаллитов множества $N_{1/2}$. Для этого следует получить систему уравнений аналогичную системам (24)–(27) и (29)–(32), с тем лишь отличием, что индекс «2» в них следует заменить на индекс «1», индекс «1» — на индекс «1/2», а индекс «1/2» — на индекс «1/4». Стационарные решения получившихся при такой замене уравнений дают результат: $n_1^{(0)} = 24\%$, $n_{1/2}^{(0)} = 74\%$, $n_{1/4}^{(0)} = 2\%$ от общего числа нанокристаллитов в состоянии LS . Сравнивая его с данными (34), находим, что процессами фрагментации нанокристаллитов из множества $N_{1/2}$ с точностью до ошибки порядка 2% также можно пренебречь. Таким образом, в рамках дискретного описания распределения нанокристаллитов по размерам модель конкуренции процессов фрагментации и роста нанозерен, описываемая уравнениями (24)–(27) дает суммарную ошибку не более 5%.

К сожалению, оценка ошибки, связанной с принятием дискретного приближения, является достаточно сложной в математическом отношении задачей,

и провести ее исследование в рамках данной работы не представляется возможным. Тем не менее можно полагать, что учет непрерывности в распределении нанокристаллитов по размерам вряд ли добавит что-либо существенное к физическому содержанию рассматриваемой здесь проблемы.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формула (35) представляет собой основной количественный результат теории. На его основе можно прогнозировать средний размер кристаллитов в состоянии LS наноструктуры в зависимости от условий деформирования. Рассмотрим особенности метода прогнозирования на примере пластического деформирования чистого железа и малоуглеродистых сталей в α -фазе.

На рис. 3 приведены графики, показывающие зависимость среднего размера нанокристаллитов $\bar{d} = 2\bar{R}$ от величины приложенного внешнего напряжения σ_{ex} и температуры деформирования. Кривые получены с помощью формулы (35) при подстановке в нее численных данных, характеризующих выбранный материал: $\xi = 0.3$, $\bar{h} = 1.4 \cdot 10^{-10}$ м, $\gamma = 0.14$ Дж/м², $\Omega = 10^{-29}$ м, $\varepsilon = 0.71$, $n_1 \approx 13$, $P_d = 0.3$, $\varepsilon_d = 0.8 \cdot 10^{10}$ Па, $\varepsilon_c = 1.0 \cdot 10^{10}$ Па, $U = 2.1 \cdot 10^{-10}$ Дж и ряда значений температуры

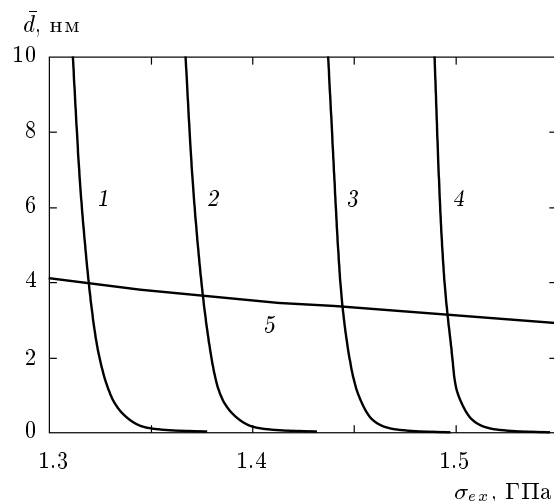


Рис. 3. Зависимости среднего размера нанозерна \bar{d} в состоянии предельного фрагментирования от внешнего напряжения σ_{ex} для значений абсолютной температуры 1000 К (1), 750 К (2), 500 К (3), 350 К (4). Кривая 5 — зависимость размера критического зародыша когерентного двойника от напряжения σ_{ex}

$T_1 = 1000$ К, $T_2 = 750$ К, $T_3 = 500$ К, $T_4 = 350$ К, соответствующих кривым 1, 2, 3, 4. Кривая 5 построена по формуле (6) и представляет зависимость размера $d_d = 2r_d$ критического зародыша когерентного двойника от напряжения σ_{ex} . Физический смысл кривой 5 состоит в том, что она определяет минимально возможное значение размера нанокристаллита $\bar{d}_{min} = d_d$ при заданном напряжении σ_{ex} . Это связано с тем, что в нанокристаллитах, размер которых меньше размера критического зародыша двойника, процесс фрагментирования прекращается, если двойник не может устойчиво разместиться в нанозерне. Таким образом реальная зависимость среднего размера нанокристаллита от условий деформирования состоит из отрезков кривых 1, 2, 3 и 4, расположенных выше кривой 5, и самой кривой 5.

Анализ данных, представленных на рис. 3, указывает на высокую чувствительность зависимости \bar{d} от уровня приложенных напряжений, представляемой фрагментами кривых 1, 2, 3, 4, и значительно более плавную зависимость \bar{d} от напряжения (кривая 5). Это означает, что при пластическом деформировании материала наиболее выгодно создавать условия, при которых предельный размер нанозерна будет определяться зависимостью, задаваемой кривой 5 (режим 1). В этом режиме небольшие флуктуации напряжений (в пределах (10–15) %), неизбежно возникающие при деформировании, не сильно повлияют на распределение нанозерен по размерам. Необходимо создать условия, чтобы при заданной температуре деформирования T_i ($i = 1, 2, 3, 4$) флуктуации напряжений лежали в интервале, расположенном правее точки пересечения i -й кривой ($i = 1, 2, 3, 4$) с кривой 5. Такие условия всегда можно создать, используя соответствующие системы охлаждения очага деформации.

Если же при пластическом деформировании будут созданы условия, при которых параметр \bar{d} станет определяться по зависимостям, задаваемым фрагментами кривых 1, 2, 3, 4, расположенными выше кривой 5 (режим 2), то разброс значений предельного размера нанозерна может оказаться достаточно большим (до 100 % и более). К сожалению, в большинстве экспериментальных работ, в которых наблюдались состояния предельного фрагментирования деформируемых наноструктур, измерения условий деформирования или не оценивались совсем, или проводились с ошибками до 20 % и более.

Достаточно полные данные, относящиеся к измерению величин \bar{d} и оценкам условий деформирования порошков железоуглеродистых сплавов в шаровых планетарных мельницах, можно взять только

из работ [2, 3, 28, 41]. В частности, в работах [2, 3, 41] были проведены экспериментальные измерения размеров нанокристаллитов в состоянии предельного фрагментирования и получены значения $\bar{d} \approx 3$ –5 нм. В работе [28] было показано, что условиям деформирования при получении образцов, исследованных в работах [2, 3, 41], соответствовали значения $\sigma_{ex} = 1.5$ ГПа и $T = 350$ К. Примем эти данные за основу. На рис. 3 температуре $T = 350$ К соответствует кривая 4. По ней находим, что при $\sigma_{ex} = 1.5$ ГПа значение \bar{d} лежит ниже кривой 5 и равно примерно 1.5 нм. Таким образом, в данном случае при обработке металла в шаровой планетарной мельнице устанавливался режим 1 и реальное значение величины \bar{d} определяется по кривой 5. С ее помощью находим теоретическую оценку, соответствующую напряжению $\sigma_{ex} = 1.5$ ГПа: $\bar{d} \approx 3$ нм. Эти данные указывают на хорошее согласие результатов теории и эксперимента.

Полученные результаты позволяют провести сравнение эффективности различных методов пластического деформирования, применяемых для получения предельных состояний наноструктур металлов, и определить наиболее перспективные из них.

При обработке объемных образцов методами углового прессования [24, 27] или по схеме «давление со сдвигом» [26] невозможно добиться однородного распределения напряжений по объему материала с точностью, превышающей (10–30) %. В таких условиях проблема сохранения устойчивости режима 1 без принятия каких-либо специальных мер представляет собой достаточно сложную задачу. И хотя определенные экспериментальные данные по контролю за устойчивостью режимов деформирования отсутствуют, с уверенностью можно полагать, что в большинстве случаев деформирование при применении этих методов идет по режиму 2. Из графиков, приведенных на рис. 3 следует, что разброс в распределении величины \bar{d} в этом случае может быть достаточно большим. Экспериментальные данные [24, 26, 27] хорошо согласуются с этим выводом.

При обработке металлов в шаровых планетарных мельницах все части объема небольшой частицы порошка всегда находятся в условиях практически однородного деформирования. Этого может оказаться достаточно для осуществления процесса деформирования таким образом, чтобы величина \bar{d} стала определяться по зависимости, задаваемой кривой 5 рис. 3. Следовательно, использование обработки металлов в шаровых планетарных мельницах может стать наиболее реальным методом для производства

практически однородных по объему LS -состояний наноструктур. Этот вывод также подтверждается экспериментами, проведенными в работах [1–3].

6. ВЫВОДЫ

1. Металлы и сплавы, не содержащие включений инородных фаз и химических соединений, при интенсивном пластическом деформировании могут достигать предельного состояния фрагментирования наноструктуры. Это состояние определяется положением точки динамического равновесия процессов фрагментации и роста нанозерен.

2. В зависимости от условий пластического деформирования в предельном состоянии могут быть реализованы два режима формирования степени однородности распределения нанозерен по размерам. Первый из них характеризуется высокой степенью однородности распределения. Для его обеспечения необходимо подавление достаточно больших флуктуаций напряжения в очаге деформирования. Во втором режиме распределение нанозерен по размерам может иметь значительные неоднородности, если флуктуации напряжения превышают (10–15) %.

Работа выполнена при поддержке РФФИ-Урал (грант № 07-03-96011).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Munoz, J. Cervantes, R. Esparza, and G. Rosas, *J. Nanopart. Res.* **9**, 945 (2007).
2. Л. С. Васильев, С. Ф. Ломаева, *ФММ* **93**, 66 (2002).
3. Е. П. Елсуков, Г. А. Дорофеев, В. М. Фомин, Г. Н. Кобылин, А. В. Загайнов, А. Н. Маратканова, *ФММ* **94**, 43 (2002).
4. Д. В. Гундеров, А. Г. Попов, Н. Н. Щеголева, В. В. Столяров, А. Р. Явари, в сб. *Проблемы нанокристаллических материалов*, под ред. В. В. Устинова, Н. И. Носковой, УрО РАН, Екатеринбург (2002), с. 358.
5. Д. В. Гундеров, *Электрон. науч. ж. «Исследовано в России»* 1404, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/151.pdf>.
6. J. Eckert, J. Holzer, C. E. Kill, and W. L. Johnson, *J. Mater. Res.* **7**, 1751 (1992).
7. F. A. Mohamed, *Acta. Mater.* **51**, 4107 (2003).
8. J. Eckert, *Nanostruct. Mater.* **6**, 413 (1995).
9. D. G. Morris, *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials*, ed. by M. Magin and F. H. Wohlbiel, *Trans. Tech. Publ. Zuerich, Switzerland* (1998), Vol. 2, p. 85.
10. В. И. Чувильдеев, В. И. Копылов, А. В. Нохрин, И. М. Макаров, Ю. Г. Лопатин, *ДАН* **369**, 332 (2004).
11. C. C. Koch, *Nanostruct. Mater.* **9**, 13 (1997).
12. El-E. M. Sherif, W. Zhang, and A. Inoue, *Acta Mater.* **50**, 2725 (2002).
13. В. А. Павлов, О. В. Антонова, А. П. Адаховский, А. А. Куранов, В. М. Алябьев, А. И. Дерягин, *ФММ* **58**, 177 (1984).
14. В. А. Павлов, *ФММ* **67**, 924 (1989).
15. А. М. Глезер, В. А. Поздняков, *ДАН* **398**, 756 (2004).
16. А. М. Глезер, *Рос. хим. ж.* **XLVI**, 57 (2002).
17. Р. А. Андриевский, *Рос. хим. ж.* **XLVI**, 50 (2002).
18. Y. Chen, Y. He, G. J. Shiflet, and S. J. Poon, *Nature* **367**, 541 (1994).
19. W. H. Jiang, F. E. Pinkerton, and M. Atzmon, *J. Mater. Res.* **20**, 345 (2005).
20. N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong et al., *Acta Mater.* **50**, 4603 (2002).
21. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, and I. V. Flexandrov, *Proc. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
22. El-E. M. Sherif and A. Inoue, *Powders Metal. and Mater. Transactions A* **33**, 135 (2002).
23. H. Hidaka, K. Kawasaki, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, *Mater. Trans.* **10**, 1912 (2003).
24. Р. З. Валиев, В. Г. Пушин, Д. В. Гундеров, А. Г. Попов, *ДАН* **398**, 1 (2004).
25. N. Boucharata, R. Heberta, H. Rosnera, R. Z. Valiev, and G. Wildea, *Scripta Mater.* **53**, 823 (2005).
26. Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков, *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы*, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2003).
27. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*, Логос, Москва (2000).
28. Л. С. Васильев, И. Л. Ломаев, *ФММ* **101**, 417 (2006).
29. В. М. Фарбер, *Металловедение и термическая обработка металлов* № 8, с. 3 (2002).

30. S. Takaki, Mater. Sci. Forum **426–432**, 215 (2003).
31. H. Hidaka, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, Scripta Mater. **44**, 1503 (2001).
32. Y. Kimura and S. Takaki, Mater. Trans. JIM **2**, 289 (1995).
33. X. Wu and E. Ma, Appl. Phys. Lett. **88**, 061905 (2006).
34. X. Wu, N. Tao, Y. Hong, J. Lu, and K. Lu, Scripta Mater. **52**, 547 (2005).
35. М. Ю. Гуткин, И. А. Овидько, Н. В. Скиба, ФТТ **49**, 830 (2007).
36. Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев, *Диффузия атомов и ионов в твердых телах*, МИСИС, Москва (2005).
37. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
38. И. И. Новиков, *Теория термической обработки металлов*, Металлургия, Москва (1986).
39. В. В. Сагарадзе, в кн. *Новые перспективные материалы и новые технологии*, УрО РАН, Екатеринбург (2001), с. 158.
40. В. Л. Гапонцев, И. К. Разумов, Ю. Н. Горностырев, А. Е. Ермаков, В. В. Кондратьев, ФММ **99**, 26 (2005).
41. L. S. Vasil'ev and S. F. Lomayeva, J. Mater. Sci. **3**, 5411 (2004).
42. Л. С. Васильев, И. Л. Ломаев, Е. П. Елсуков, ФММ **102**, 201 (2006).
43. Б. Я. Любов, *Кинетическая теория фазовых превращений*, Металлургия, Москва (1969).
44. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей. Собрание научных трудов*, т. 3, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1959).
45. В. П. Скрипов, *Метастабильная жидкость*, Наука, Москва (1972).
46. А. И. Русанов, *Фазовые равновесия и поверхностные явления*, Химия, Ленинград (1967).
47. Л. С. Васильев, в сб. *Труды первого Международного симпозиума «Плавление и кристаллизация металлов и оксидов»*, Ростов-на-Дону, ИПО ПИ ЮФУ (2007), с. 38.