

05

## **Эффект ускорения зернограничной диффузии при рекристаллизации в субмикроструктурных металлах и сплавах, полученных методом интенсивного пластического деформирования**

© А.В. Нохрин

Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород  
E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2012 г.

Описаны результаты исследований эффекта ускорения зернограничной диффузии при отжиге субмикроструктурных (СМК) материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. Показано, что коэффициент зернограничной диффузии при рекристаллизации СМК-материалов зависит от плотности решеточных дислокаций, характера и скорости миграции границ зерен. Установлено, что в СМК-металлах, при отжиге которых наблюдается аномальный рост зерен, имеет место повышение коэффициента зернограничной диффузии и уменьшение энергии ее активации. В СМК-материалах, в которых процесс рекристаллизации имеет обычный характер, диффузионные свойства границ зерен практически не отличаются от равновесных. Получены выражения, описывающие зависимость коэффициента зернограничной диффузии от скорости миграции границ зерен, а также термодинамических и кристаллографических параметров материала. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

В ряде экспериментальных работ [1–3] было обнаружено, что в субмикроструктурных (СМК) материалах, полученных методами интенсивного пластического деформирования, энергия активации зернограничной диффузии  $Q_b^*$  существенно отличается от равновесных значений  $Q_b$ . В частности, в [2,4,5] обнаружено, что величина энергии активации  $Q_b^*$  может составлять  $0.5Q_b$  и в некоторых случаях ока-

зывается близка к значению энергии активации диффузии в расплаве  $Q_L \sim (3-4)kT_m$  [6,7] ( $T_m$  — температура плавления,  $k$  — постоянная Больцмана).

Кроме того, в работах [2,4,5,8] была отмечена немонотонная зависимость коэффициента диффузии  $D_b^*$  от температуры нагрева  $T$ , что может быть обусловлено непостоянством энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b^*$  при отжиге СМК-материалов [9]. Об этом также свидетельствует и ряд работ [1,5,9,10], в которых было показано, что величина энергии активации  $Q_b^*$  в деформированных мелкозернистых материалах существенно зависит от температуры отжига.

Целью данной работы является объяснение указанных эффектов на основе представлений теории неравновесных границ зерен [6].

В соответствии с этими представлениями энергия активации  $Q_b^*$  и коэффициент зернограничной диффузии  $D_b^*$  зависят от степени неравновесности границ зерен, которая определяется плотностью внесенных в границы дефектов: дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) с вектором Бюргера  $\Delta b$  и плотностью  $\rho_b$  и скользящих компонент делокализованных дислокаций с плотностью вектора Бюргера  $w_t$  [6]. При повышении температуры, вследствие развития процессов возврата, плотность дефектов в границах зерен уменьшается, соответственно падает уровень неравновесности границ зерен [6,9], и, следовательно, значения  $Q_b^*$  и  $D_b^*$  изменяются.

Особенно сложным представляется решение задачи о поведении зависимости  $Q_b^*(T)$  и  $D_b^*(T)$  в случае одновременного протекания и процессов возврата, и процессов рекристаллизации. Как известно, при рекристаллизации мигрирующие границы зерен „замегают“ распределенные в зернах решеточные дислокации и обеспечивают тем самым „поток“ дефектов на границы зерен, что изменяет уровень их неравновесности.

При рекристаллизации поток дислокаций на границу зерна ( $I$ ) пропорционален скорости миграции  $V_m$  и плотности решеточных дислокаций  $\rho_v$ , заметаемых движущейся границей:  $I \sim V_m \rho_v$ .

В этом случае уравнения для стационарной плотности ДОН и скользящих компонент вектора Бюргера делокализованных дислокаций удобно представить в виде [6]

$$\rho_b^{st} \Delta b = (g_1 \rho_v V_m)^{1/4}, \quad (1)$$

$$w_t^{st} = d(g_2 \rho_v V_m)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $g_1, g_2$  — параметры, зависящие от термодинамических и диффузионных свойств материала,  $d$  — размер зерна.

В соответствии с подходом, изложенным в [6], величина коэффициента зернограничной диффузии в СМК-металлах может быть представлена в виде

$$D_b^* = D_b \exp [(\rho_b^{st} \Delta b + w_t^{st}) / \alpha_B w_0], \quad (3)$$

где  $\alpha_B$  и  $w_0$  — численные коэффициенты,  $D_b$  — коэффициент диффузии по равновесным границам зерен.

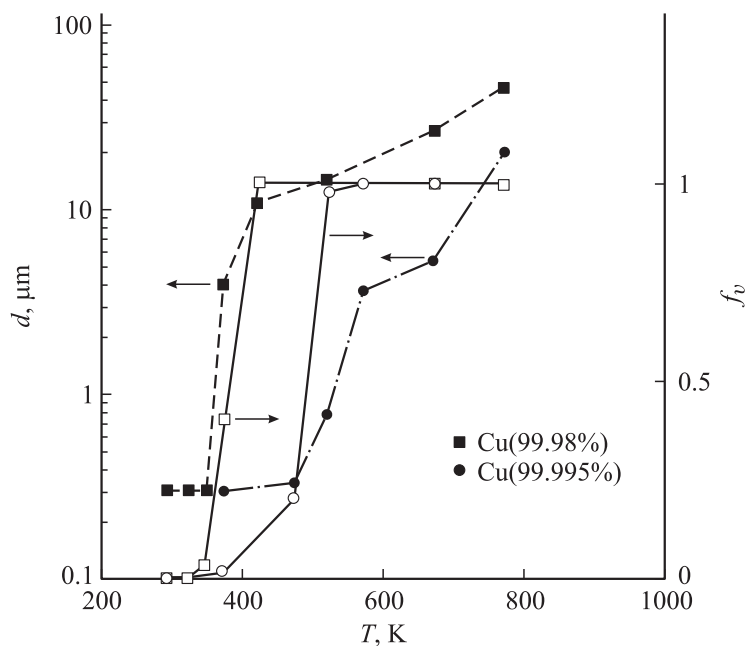
Подставляя (1) и (2) в (3), получим выражение для коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  в условиях миграции границ:

$$D_b^* = D_b \exp \left\{ \frac{(g_1 \rho_v V_m)^{1/4} + d(g_2 \rho_v V_m)^{1/2}}{w_0 \alpha_B} \right\}. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что коэффициент зернограничной диффузии экспоненциально зависит от скорости миграции  $V_m$  и плотности решеточных дислокаций  $\rho_v$ . Ускорение диффузии при миграции будет иметь место, если величина показателя экспоненты в выражении (4) превышает единицу. Из условия  $\{(g_1 \rho_v V_m)^{1/4} + d(g_2 \rho_v V_m)^{1/2}\} / w_0 \alpha_B = 1$  определим величину пороговой скорости миграции  $V_m^*$ . В случае, когда скорость миграции границ  $V_m$  в СМК-материалах превышает величину  $V_m^*$ , следует ожидать повышения коэффициента зернограничной диффузии. В случае, если  $V_m < V_m^*$ , коэффициент зернограничной диффузии останется близким к равновесному значению. При обычных для чистых металлов значениях параметров [6,11] и  $\rho_v = 10^{15} \text{ m}^{-2}$  величина  $V_m^* \sim 10^{-10} \text{ m/s}$ .

Для проверки корректности модели рассмотрим результаты экспериментальных исследований рекристаллизации в СМК-модели М0б (99.995%) и М1ф (99.98%), структура которых сформирована методом равноканального углового прессования (РКУП) (режим В<sub>с</sub>,  $T_{ЕСАР} = 293 \text{ K}$ , число циклов прессования  $N = 8$ ) [12]. Образцы для проведения исследований были представлены В.И. Копыловым (ФТИ НАН Беларуси).

На рис. 1 представлены зависимости среднего размера зерна  $d$  и объемной доли  $f_v$  материала, охваченного процессом рекристаллизации, от температуры 30-минутного отжига сплавов СМК-меди. Как видно из рис. 1, зависимость среднего размера зерна  $d(T)$  имеет трехстадийный характер. На первой стадии (при  $T \leq T_1$ ) в материале



**Рис. 1.** Зависимость среднего размера зерна  $d$  и объемной доли материала, охваченного процессом аномального роста зерен  $f_v$ , от температуры 30-минутного отжига СМК-меди М06 (99.995 %) и М1ф (99.98 %), в состоянии после РКУП ( $N = 8$ , режим  $V_c$ ,  $T_{ECP} = 293$  К).

наблюдается незначительный рост зерен. Зеренная структура металла при этом остается однородной. Начиная с температуры  $T \sim T_1$  в материале начинается процесс аномального роста зерен [13–16]. При этом возникает бимодальная структура: появляются крупные зерна, размер  $d_{max}$  которых на порядок превосходит средний размер зерен однородной СМК-матрицы. При увеличении температуры отжига объемная доля  $f_v$  материала, охваченного процессом аномального роста зерен, увеличивается и при достижении температуры  $T_2$  величина  $f_v$  достигает единицы. При последующем повышении температуры отжига (при  $T \geq T_2$ ) процесс рекристаллизации принимает обычный характер. (Более подробно механизмы рекристаллизации в СМК-материалах описаны в [13,14]).

Кинетика процессов рекристаллизации на первой ( $T \leq T_1$ ) и третьей ( $T \geq T_2$ ) стадии может быть описана с помощью обычного закона собирательной рекристаллизации [17]:

$$d^2 - d_0^2 = 2\gamma_b b t \delta D_b^* / kT, \quad (5)$$

где  $d_0$  — начальный размер зерна,  $\delta = 2b$  — ширина границы зерна,  $\gamma_b$  — энергия границы зерна,  $k$  — постоянная Больцмана,  $b$  — вектор Бюргера.

На стадии аномального роста зерен зависимость среднего размера зерна от времени и температуры отжига может быть вычислена по формуле [6,13,14]:

$$d = d_{\max}(1 - \exp\{-t/t_3\}), \quad (6)$$

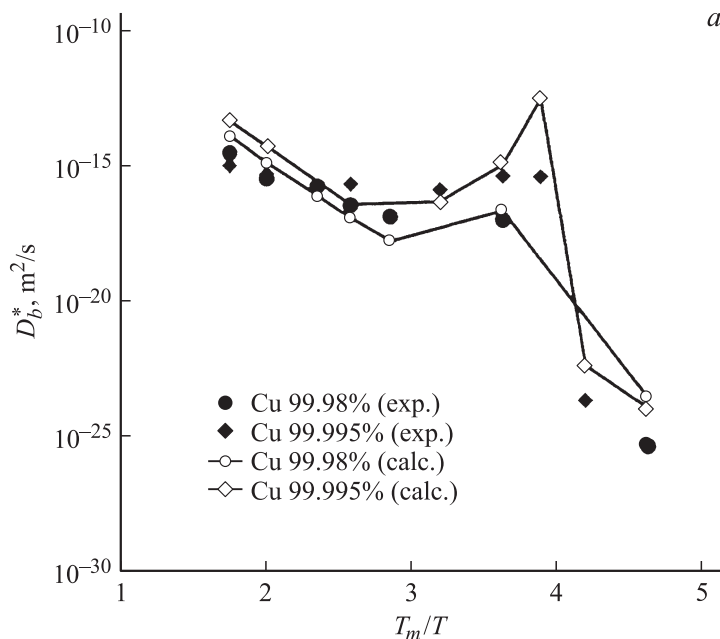
где  $t_3 = (d/b)^2 kT / C_1 w_l D_b^* \delta G$  [6],  $C_1 = 50$  — численный коэффициент,  $G$  — модуль сдвига.

Воспользовавшись уравнениями (5)–(6), можно каждому размеру зерна  $d$  на каждой стадии процесса рекристаллизации СМК-материала поставить в соответствие значение коэффициента зернограничной диффузии  $D_b^*$  (рис. 2, а) и, используя соотношение

$$Q_b^* = -\ln(D_b^*/D_{b0}^*) / (T_m/T), \quad (7)$$

найти соответствующее значение энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b^*$ . (Здесь  $D_{b0}^*$  — предэкспоненциальный множитель для коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен [6]). Результаты такого расчета представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что в интервале температур отжига, соответствующих началу аномального роста зерен, в СМК-меди наблюдается существенное увеличение коэффициента диффузии: в СМК-меди М1ф величина  $D_b^*$  растет от  $9.6 \cdot 10^{-29}$  до  $\sim 5.5 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с; в СМК-меди М0б — от  $6.1 \cdot 10^{-28}$  до  $3.4 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с. В этих же условиях наблюдается снижение энергии активации  $Q_b^*$ : в СМК-меди М1ф от исходного значения  $\sim (9.0-9.2)kT_m$  до значений  $\sim 7.6kT_m$ , что примерно на  $\sim 20\%$  ниже, чем значение энергии активации в равновесных границах зерен ( $\sim 9.1kT_m$ ) [11]; в СМК-меди М0б величина энергии активации уменьшается до  $\sim (4.6-5.0)kT_m$ . При дальнейшем увеличении температуры отжига величина коэффициента диффузии немонотонно увеличивается, а энергия активации  $Q_b^*$  стремится к значениям, характерным для диффузии по равновесным границам зерен. Важно подчеркнуть, что



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента диффузии (а) и энергии активации зернограницной диффузии (b) от температуры 30-минутного отжига СМК-меди М06 (99.995%) и М1ф (99.98%), подвергнутых 8 циклам РКУП. Анализ данных рис. 1.

характерные скорости миграции  $V_m$  в СМК-меди лежат в интервале  $10^{-8} - 10^{-9}$  м/с, что оказывается на 1–2 порядка больше критического значения  $V_m^*$ .

Заметим, что в материалах, подвергнутых РКУП, не всегда имеет место аномальный рост зерен. В этом случае эффект ускорения зернограницной диффузии не наблюдается, и величина  $Q_b^*$  мало меняется в широком диапазоне температур. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость энергии активации зернограницной диффузии от температуры 30-минутного отжига СМК-РКУП титана ВТ1-00 ( $d_0 = 0.8 \mu m$ ,  $T_{ECAP} = 653 - 673$  К, режим В<sub>c</sub>). В этом материале  $V_m \sim 10^{-11}$  см/с  $\ll V_0$  и, как видно из рис. 3, величина  $Q_b^*$  лежит вблизи равновесного значения  $\sim 9.7 kT_m$  [11].

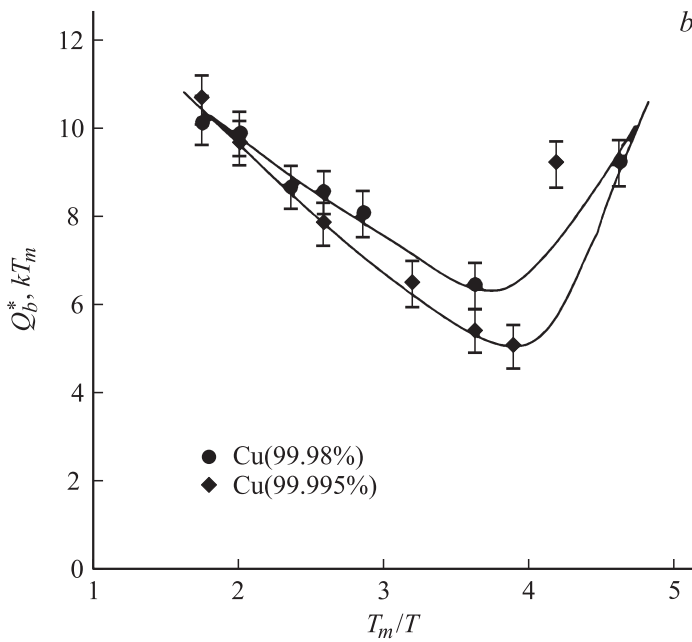
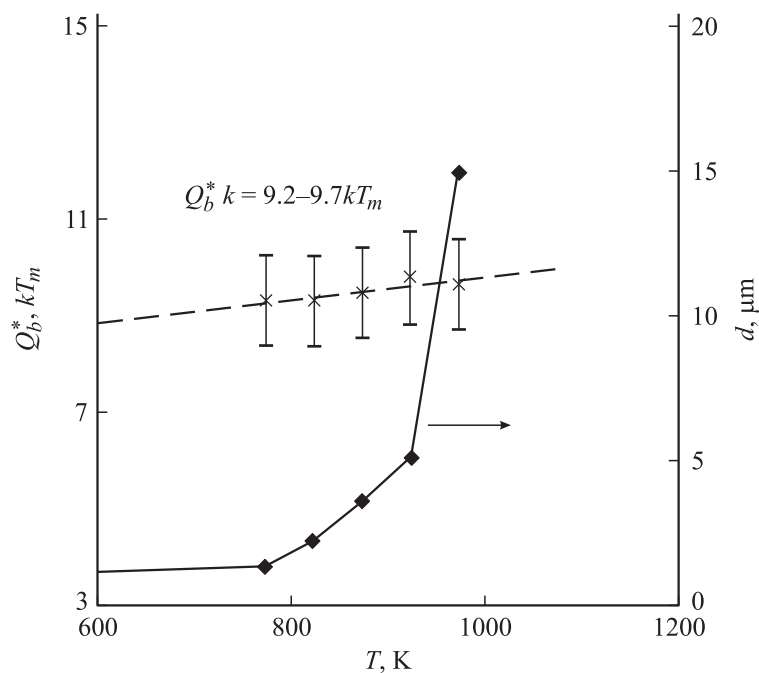


Рис. 2 (продолжение).

Таким образом, как это следует из (4), скорость миграции границ зерен  $V_m$  оказывает существенное влияние на диффузионные свойства мигрирующих границ зерен СМК-материалов. При аномальном росте зерен и высоких скоростях миграции границ наблюдается эффект снижения энергии активации зернограничной диффузии, а в условиях собирательной рекристаллизации, при которой наблюдаются заметно меньшие скорости миграции границ, величина  $Q_b^*$  остается примерно постоянной.

Воспользовавшись уравнениями (1)–(4), нетрудно рассчитать зависимость коэффициента диффузии СМК-меди от температуры отжига в условиях миграции границ зерен. Результаты численного моделирования температурной зависимости коэффициента зернограничной самодиффузии  $D_b^*$  для СМК-меди М1ф и М0б представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, описанная модель дает удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных резуль-



**Рис. 3.** Зависимость размера зерна  $d$  и энергии активации зернограничной диффузии от температуры 30-минутного отжига СМК-титана VT1-00, подвергнутого 6 циклам РКУП при температуре  $T_{\text{ECAP}} = 653\text{--}673$  К.

татов. Необходимые для расчета значения параметров меди взяты из [6].

Автор выражает признательность за поддержку НОЦ „Нанотехнологии“ ННГУ, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России за 2009–2013 годы“ и ФЦП „Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы“.

Автор благодарит В.И. Копылова за предоставленные для исследований образцы СМК-материалов, В.Н. Чувильдеева за консультации, а также А.В. Пискунова и Ю.Г. Лопатина за помощь в проведении экспериментальных исследований.



## Список литературы

- [1] *Грабовецкая Г.П.* Зернограницная диффузия и ползучесть субмикросталлических металлических материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации / Автореф. дис. д.ф.-м.н. Томск: Томский государственный университет, 2008. 32 с.
- [2] *Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.V.* et al. // *Scripta Materialia*. 2001. V. 44. Iss. 6. P. 873–878.
- [3] *Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В.* // *Физика металлов и металловедение*. 2001. Т. 91. № 5. С. 107–112.
- [4] *Atouyal Y., Divinski S.V., Estrin Y., Rabkin E.* // *Acta Materialin*. 2007. V. 55. Iss. 17. P. 5968–5979.
- [5] *Kim H.-K.* // *J. Materials Science*. 2004. V. 39. P. 7107–7109.
- [6] *Чувильдеев В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
- [7] *Уббелюде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
- [8] *Fujita T., Horita Z., Langdon T.G.* // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 371. Iss. 1–2. P. 241–250.
- [9] *Чувильдеев В.Н., Пирожникова О.Э., Петряев А.В.* // *Физика металлов и металловедение*. 2001. Т. 92. № 6. С. 14–19.
- [10] *Kim H.-K., Kim W.J.* // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 385. Iss. 1–2. P. 300–308.
- [11] *Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф.* Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.
- [12] *Пискунов А.В., Чувильдеев В.Н., Лопатин Ю.Г.* // Сб. тез. докл. 15-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-15. Екатеринбург; Кемерово: Изд-во АСФ России, 2009. С. 759.
- [13] *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В.* и др. // *Физика металлов и металловедение*. 2003. Т. 96. № 5. С. 51–60.
- [14] *Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С.* и др. // *Металлы*. 2004. № 2. С. 41–55.
- [15] *Molodova X., Gottstein G., Winning M., Hellmig R.J.* // *Materials Science and Engineering A*. 2007. V. 460–461. Iss. 15. P. 204–213.
- [16] *Амирханов Н.М., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З.* // *Физика металлов и металловедение*. 1998. Т. 86. № 3. С. 99–105.
- [17] *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 432 с.