05

# Высокоскоростная сверхпластичность микрокристаллических сплавов в условиях локального плавления границ зерен

© В.Н. Перевезенцев, Ю.В. Свирина

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова, Нижегородский филиал, 603024 Нижний Новгород, Россия

(Поступило в Редакцию 15 июля 1997 г.)

Предложена модель высокоскоростной сверхпластичности материалов в условиях локального плавления границ зерен при температурах, близких к солидусу. Показано, что процесс локального плавления границ, содержащих сегрегации атомов примеси, приводит к формированию структуры, состоящей из областей жидкой фазы и твердых перемычек между зернами, обеспечивающих когезию зерен в процессе деформирования. Найдены равновесная концентрация, размеры и энергия активации образования твердых перемычек в зависимости от температуры, исходной концентрации примеси в границе и толщины границы. Предложен механизм зернограничного проскальзывания в условиях локального плавления границ зерен, обеспечивающий возможность сверхпластического течения материала при аномально высоких скоростях деформации.

### Введение

Длительное время было общепринятым, что деформация материалов в условиях структурной сверхпластичности осуществляется в интервале гомологических температур 0.4-0.6 и скоростей деформации  $\dot{\varepsilon} = 10^{-4} - 10^{-2} \, \mathrm{s}^{-1}$ . В последние годы было обнаружено, что некоторые микрокристаллические алюминиевые сплавы и композиты демонстрируют все характерные признаки сверхпластичности при температурах, близких к температуре солидуса [1-5]. При этом может осуществляться сверхпластическая деформация с аномально высокими скоростями  $\dot{\varepsilon} = 10^0 - 10^3 \, \mathrm{s}^{-1}$ . Это влияние было названо высокоскоростной сверхпластичностью (ВСП). Поведение материалов в условиях ВСП аналогично поведению материалов в условиях обычной структурной сверхпластичности, однако имеется ряд особенностей. В частности, пороговое напряжение ВСП увеличивается с уменьшением размера зерна и является почти линейно спадающей функцией температуры. При переходе через некоторую температуру  $T = T_i$  наблюдается резкое увеличение (в несколько раз) энергии активации процесса деформации, определяемой по наклону зависимости  $\ln \dot{\varepsilon}(1/T)$ , а также падение деформирующих напряжений и увеличение коэффициента скоростной чувствительности  $m = \partial \lg \sigma / \partial \lg \dot{\varepsilon}$ . Экспериментально обнаружено [1–5], что переход материала в состояние ВСП обусловлен локальным плавлением границ зерен при температурах  $T \geqslant T_i$ , причем  $T_i$  может отличаться от температуры солидуса на десятки градусов вследствие отличия химического состава границ и тела зерен. Для алюминиевых ВСП сплавов эффект локального плавления связан с сегрегацией на межкристаллитных и межфазных границах магния, кремния и некоторых других элементов. Оптимальный режим деформации, соответствующий максимальным значениям коэффициента скоростной чувствительности и величины предельной деформации до разрушения, достигается при температурах, лежащих внутри интервала  $T_i < T < T_S$ , при этом оптимальная температура при заданной скорости деформации коррелирует с температурой локального плавления границ.

Как следует из сказанного, теория ВСП должна включать в себя описание процессов локального плавления границы и анализ механизмов деформации материала в этих условиях. В работе [6] была предложена модель ВСП, основанная на представлениях о том, что основным механизмом ВСП является проскальзывание по границам зерен, представляющим собой жидкие прослойки, содержащие определенную долю твердых перемычек, необходимых для поддержания когезии соседних зерен в процессе пластического течения. Целью настоящей работы является развитие модели структуры границ зерен и зернограничного проскальзывания в условиях локального плавления границ.

## Модель локального плавления границ зерен

Как предполагалось в [6], при  $T_i \leqslant T \leqslant T_S$  граница зерна представляет собой жидкую прослойку, содержащую островки твердой фазы, соединяющие соседние зерна (в дальнейшем именуемые S-перемычками).

Существование таких перемычек можно объяснить исходя из следующих представлений. Предположим, что при  $T_i\leqslant T\leqslant T_S$  граница зерна представляет собой слой жидкости толщины  $\delta$ , содержащий примесные атомы, объемная концентрация которых равна  $C_i$ . Легко видеть, что такая структура неустойчива по отношению к флюктуациям химического состава. Действительно, если в некотором элементе объема границы  $V>V^*$  (где  $V^*$  — критический объем зародыша твердой фазы) в результате флюктуаций химсостава произойдет уменьшение концентрации примеси до некоторой величины  $C'< C_i$ , то данный объем жидкости оказывается переохлажденным

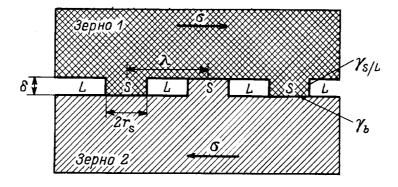


Схема двухфазной (жидко-твердой) границы: L — жидкая фаза, S — перемычки твердой фазы.

на некоторую величину  $\Delta T = T_S(C) - T$  (где  $T_S(C)$  — температура солидуса сплава при C = C'), и появляется вероятность его кристаллизации. При достаточно малой величине  $\delta$  процесс кристаллизации жидкости в локальных объемах границы может приводить к образованию твердых перемычек между зернами. При возникновении все новых перемычек твердой фазы энергия системы понижается за счет выделения теплоты кристаллизации и возрастает за счет увеличения химического потенциала атомов примеси, обусловленного увеличением их концентрации в жидких участках границы (общее число атомов примеси в границе предполагается неизменным).

Предположим для простоты, что образование S-перемычек происходит лишь в том случае, когда все атомы примеси покидают объем кристаллизующейся жидкости и каждая перемычка имеет вид цилиндрика высотой  $\delta$  и радиусом  $r_S$  (см. рисунок). Тогда изменение энергии Гельмгольца  $\Delta F$  единицы площади границы при образовании S-перемычек можно оценить из выражения

$$\Delta F = n_S \Big[ -\pi \delta r_S^2 \lambda_m \rho (1 - T/T_S) + 2\pi \delta r_S \gamma_{LIS} + \pi r_S^2 (\gamma_b - 2\gamma_{LIS}) \Big] + \Delta G_i.$$
 (1)

Здесь  $n_S$  — число перемычек на единицу площади границы,  $\lambda_m$  — удельная теплота затвердевания,  $\rho$  — плотность,  $\gamma_{LIS}$  и  $\gamma_b$  — удельные поверхностные энергии границы раздела жидкость/кристалл и границы зерна соответственно. Первое слагаемое в (1) описывает изменение энергии, связанной с выделением теплоты кристаллизации и созданием (исчезновением) новых поверхностей раздела при появлении S-перемычек. Второе слагаемое описывает изменение химического потенциала атомов примеси, связанное с увеличением их концентрации в окружающей перемычки жидкой фазе. В приближении сильно разбавленного однородного раствора ( $C_i a^3 \ll 1$ ) величину  $\Delta G_i$  можно оценить из выражения

$$\Delta G_i = (C_i \delta) kT \ln(1 + \Delta C_i / C_i), \qquad (2)$$

где  $C_i\delta$  — число атомов примеси, отнесенное на единицу площади границы;  $\Delta C_i$  — приращение концентрации

примесных атомов в жидких участках границы, обусловленное образованием кристаллических перемычек,

$$\Delta C_i = C_i \pi r_S^2 n_S / (1 - \pi r_S^2 n_S). \tag{3}$$

Полагая долю твердой фазы в общем объеме границы достаточно малой  $(\pi r_S^2 n_S \ll 1)$ , можно воспользоваться приближенными выражениями  $\Delta C_i/C_i = \pi r_S^2 n_S (1 + \pi r_S^2 n_S)$ ,  $\ln(1 + \Delta C_i/C_i) \approx \Delta C_i/C_i$ . При подстановке этих выражений в (2) получим

$$\Delta G_i \approx (C_i \delta) k T \pi r_S^2 n_S (1 + \pi r_S^2 n_S). \tag{4}$$

Анализируя выражения (1) и (4), нетрудно убедиться в том, что условие термодинамического равновесия между твердыми перемычками и окружающим их расплавом

$$\Delta F = 0, \qquad \frac{\partial \Delta F}{\partial r_S} \, \delta r_S + \frac{\partial \Delta F}{\partial n_S} \, \delta n_S = 0$$

достигается при значениях  $n_S^*$  и  $r_S^*$ , равных соответственно

$$n_S^* = \left(\lambda_m \rho \Delta T / T_S + \Delta \gamma / \delta - C_i kT\right)^3 / 27\pi \gamma_{LIS}^2 kT C_i \quad (5)$$

$$r_S^* = 3\gamma_{LIS}/(\lambda_m \rho \Delta T/T_S + \Delta \gamma/\delta - C_i kT), \qquad (6)$$

где

$$\Delta \gamma = 2\gamma_{LIS} - \gamma_b, \qquad \Delta T = T_S - T.$$

Доля, занимаемая твердыми перемычками в общем объеме границы,  $\alpha = n_S \pi r_S^2$  имеет вид

$$\alpha = (\lambda_m \rho \Delta T / T_S + \Delta \gamma / \delta - C_i kT) / 3kT C_i.$$
 (7)

Величина максимума  $\Delta F_S$  на кривой  $\Delta F(r_S, n_S = n_S^*)$  может рассматриваться как энергия образования (исчезновения) кристаллических перемычек при заданных толщине границы и концентрации примеси. Аналитическое выражение для величины  $\Delta F_S$  имеет вид

$$\Delta F_S = \eta \pi \gamma_{LIS}^2 / (\lambda_m \rho \Delta T / T_S + \Delta \gamma / \delta - C_i k T), \qquad (8)$$

где  $\eta$  — численный коэффициент

$$\eta = \frac{3}{16} \left( \left( \sqrt{3} - 1 \right)^4 + \left( \sqrt{3} - 1 \right) - 12 \left( \sqrt{3} - 1 \right)^2 \right).$$

Из физических соображений должна существовать тесная взаимосвязь между концентрацией примеси  $C_i$ , толщиной жидкого слоя  $\delta$  и температурой локального плавления границ зерен Ті. Оценим толщину жидкого слоя  $\delta$  при заданной начальной концентрации примесных атомов  $C_{i0}$  ( $C_{i0}$  — концентрация при исходной толщине границы  $\delta = \delta_0$ ) и температуре T в предположении, что общее число примесных атомов в границе не меняется по мере плавления приграничных слоев и расширения границы. Последнее предположение приемлемо в том случае, если профиль зависимости концентрации примесных атомов от расстояния по нормали к границе спадает настолько быстро, что вкладом примесных атомов, находящихся в объеме зерен, в величину  $C_i$ можно пренебречь. Тогда связь между  $C_i$  и  $\delta$  может быть записана в виде

$$C_i = C_{i0} \, \frac{\delta_0}{\delta}. \tag{9}$$

В первом приближении движущую силу для расширения жидкого слоя, действующую на единицу площади границы, оценим из выражения

$$P_{i} = -\frac{\partial}{\partial \delta} \left( kT C_{i0} \delta_{0} \ln \left( \frac{C_{i}}{C_{i0}} \right) + \lambda_{m} \rho \left( \delta - \delta_{0} \right) \frac{\Delta T}{T_{S}} \right), \quad (10)$$

где первое слагаемое в скобках описывает уменьшение химического потенциала системы, связанное с уменьшением концентрации примесных атомов, а второе слагаемое — увеличение энергии, связанное с плавлением приграничных слоев зерен по мере расширения жидкого зернограничного слоя.

При заданной температуре и исходной концентрации примеси процесс расширения границы прекратится при достижении условия  $P_i \leq 0$ . Полагая  $P_i = 0$ , найдем зависимость толщины жидкого слоя от температуры T и исходной концентрации примеси  $C_{i0}$ 

$$\frac{\delta}{\delta_0} = \frac{C_{i0}kT_S}{\lambda_m \rho} \frac{T}{\Delta T}.$$
 (11)

Оценка величины  $\delta$  при характерных значениях параметров  $\lambda_m \rho a^3 \sim 1.5 kT_S$ ,  $\delta_0 \sim 2a$ ,  $C_{i0}a^3 \sim 0.1$  и характерных для ВСП значениях температур  $T \sim (0.96-0.99)T_S$  [1] дает значения  $\delta \sim (3-12)a$ , что коррелирует с экспериментально найденными толщинами жидкого слоя в некоторых сплавах [4].

Из условия  $\delta \geqslant \delta_0$ , используя выражение (11), найдем температуру  $T_{Sb}$  начала расширения жидкого слоя границы, содержащей исходную концентрацию примеси  $C_{i0}$ ,

$$T_{Sb} = \frac{T_S}{1 + \frac{C_O k T_S}{\lambda - a}}.$$
 (12)

Используя выражения (5), (6) и (11), найдем зависимость равновесного числа и размера *S*-перемычек от температуры и исходной концентрации примеси

$$n_S^* = \frac{1}{27\pi} \left( \frac{\Delta \gamma}{C_{i0} \delta_0 kT} \right)^3 \left( \frac{\lambda_m \rho}{\gamma_{LIS}} \right)^2 \left( \frac{\Delta T}{T_S} \right)^2, \tag{13}$$

$$r_S^* = \frac{3\gamma_{LIS}C_{i0}\delta_0}{\lambda_m \rho} \frac{kT_S}{\Delta \gamma} \frac{T}{\Delta T}.$$
 (14)

Из полученных выражений видно, что с увеличением температуры радиус S-перемычек увеличивается, в то время как их число уменьшается. При этом доля твердой фазы  $\alpha$  в общем объеме границы уменьшается

$$\alpha = \frac{2\gamma_{LIS} - \gamma_b}{3C_{i0}\delta_0 kT}.$$
 (15)

Как можно видеть из (15), для существования твердых островков необходимо выполнение неравенства  $2\gamma_{LIS} > \gamma_b$ . В противном случае наступает полное смачивание границы жидкостью, приводящее к исчезновению твердых перемычек. Оценка величин  $n_s^*$ ,  $r_s^*$  и  $\alpha$  при характерных значениях параметров  $\lambda_m \rho a^3 \sim 1.5 kT_s$ ,  $\delta_0 \sim 2a$ ,  $C_{i0}a^3 \sim 0.1$ ,  $\Delta \gamma a^2 \sim 0.1 kT_s$ ,  $\gamma_{LIS}a^2 \sim 0.2 kT_s$  в интервале температур  $T \sim (0.96-0.98)T_s$  дает  $n_s^*a^2 \sim 3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5}$ ,  $r_s^*/a \sim 12-39$  и  $\alpha \sim 0.16$ .

# Зернограничное проскальзывание в условиях локального плавления

В рассматриваемой модели скорость зернограничного проскальзывания (ЗГП) лимитируется скоростью прохождения зернограничного сдвига через твердые участки границы (S-перемычки). Один из возможных механизмов такого процесса заключается в плавлении моноатомного слоя материала в любом поперечном сечении S-перемычки. Наиболее вероятно, что этот процесс будет происходить путем термоактивированного плавления границы зерна в области контакта твердой перемычки с одним из зерен. В последнем случае энергетические затраты, связанные с плавлением и образованием новых поверхностей раздела между жидкой и твердой фазой, будут частично компенсироваться уменьшением поверхностей энергии  $\pi r_S^2 \gamma_b$  при исчезновении соответствующего участка границы. Энергия активации такого процесса  $F_a$  может быть записана в виде

$$F_a = \pi \left(r_S^*\right)^2 \left(\lambda_m \rho \frac{\Delta T}{T_S} \delta_0 + 2\gamma_{LIS} - \gamma_b\right) \tag{16}$$

или

$$F_a = \pi \left( r_S^* \right)^2 \lambda_m \rho \delta_0 \frac{T_{Sb}^0 - T}{T_S},$$
 (17)

где введено обозначение

$$T_{Sb}^0 = T_S \left( 1 - \frac{\gamma_b - 2\gamma_{LIS}}{\lambda_m \rho \delta_0} \right).$$

Легко видеть, что величина  $T^0_{Sb}$  имеет смысл температуры плавления границы толщины  $\delta_0$ , не содержащей сегрегаций примесных атомов. Используя формулу (14), выражение для  $F_a$  запишем в виде

$$\frac{F_a}{kT_S} = 9\pi \left(\frac{\gamma_{LIS}}{\Delta \gamma}\right)^2 \left(\frac{kT_S}{\lambda_m \rho a^3}\right) \left(\frac{\delta_0}{a}\right)^2 \left(C_{i0}a^3\right)^2 \\
\times \left(\frac{T}{\Delta T}\right)^2 \left(\frac{T_{St}^0 - T}{T_S}\right).$$
(18)

Оценка величины  $F_a$  при характерных значениях параметров  $\lambda_m \rho a^3 \sim 1.5 kT_S$ ,  $\delta_0 \sim 2a$ ,  $C_{i0}a^3 \sim 0.05$ ,  $\Delta \gamma a^2 \sim 0.1 kT_S$ ,  $\gamma_{LIS}a^2 \sim 0.2 kT_S$ ,  $T_{Sb}^0 \approx 0.996 T_S$  в интервале температур  $T \sim (0.94-0.98)T_S$  дает  $F_a \sim (4-16)kT_S$ . Из (18) видно, что энергия активации ЗГП вначале увеличивается с ростом температуры, а затем падает до нуля при температуре  $T_{Sb}^0$ , при которой жидкий слой распространяется по всей длине границы.

Процесс ЗГП в целом можно представить следующим образом [6]. В поле внешних напряжений  $\sigma$  термоактивированное плавление S-перемычки в области ее контакта с одним из зерен приводит к взаимному смещению зерен вдоль площадки характерного размера  $2\lambda$  ( $\lambda$  среднее расстояние между S-перемычками) и появление вдоль периметра площадки локализованного сдвига мощности  $B = (\lambda \sigma)/G$ , который в дальнейшем для простоты рассматривается как "дислокационная петля" с вектором Бюргерса В. Дальнейшее расширение этой петли в плоскости границы может происходить в двух раличных режимах. Первый режим осуществляется в том случае, когда внешнее напряжение, действующее на "дислокацию", достаточно велико для осуществления силового (безактивационного) режима ее прохождения через S-перемычки. Второй режим осуществляется при меньших внешних напряжениях и связан с термоактивированным механизмом прохождения сдвига через S-перемычки. Для объяснения экспериментально наблюдаемых высоких значений скоростей деформации неибольший интерес представляет первый режим. Как показано в [6], для осуществления этого режима необходимо, чтобы внешнее напряжение  $\sigma$  превышало некоторую пороговую величину  $\sigma_0$ 

$$\sigma_0 = (GQ)^{1/2} (n_S^*)^{3/4},$$
 (19)

где G — модуль сдвига; Q — энергия, необходимая для пересечения одной S-перемычки.

Предполагая, что пересечение S-перемычки осуществляется по рассмотренному выше механизму, и пренебрегая в первом приближении работой внешних напряжений, можно записать  $Q \approx F_a$ . Тогда, используя выражения (18) и (19), получим

$$\frac{\sigma_0}{G} = K \left(\frac{T}{T_S}\right)^{3/4} \frac{(T_S - T)^{1/2} (T_{Sb}^0 - T)^{1/2}}{T_S},\tag{20}$$

где

$$K \approx 6 \cdot 10^{-2} \frac{\lambda_m \rho a^3}{\sqrt{Ga^3 \gamma_{LIS} a^2}} \left( \frac{\Delta \gamma a^2}{C_{i0} a^3 k T_S} \right)^{5/4}. \tag{21}$$

При характерных значениях параметров, используемых выше, и  $Ga^3 \sim 50kT_S$ ,  $C_{i0}a^3 \sim 0.1$  и температуре  $T=0.96T_S$  получим  $\sigma_0 \sim 1.2 \cdot 10^{-3} G$ . Из выражения (20) можно видеть, что величина порогового напряжения уменьшается с увеличением температуры вплоть до нуля при  $T=T_{Sb}^0$ . Возможно, что именно с этим связано экспериментально наблюдаемое существенное уменьшение напряжения течения с возрастанием температуры

в сверхпластичных сплавах, обнаруживающих эффект высокоскоростной сверхпластичности [1]. Интересно отметить также, что полученное выражение позволяет объяснить наблюдаемое на опыте неожиданное увеличение порогового напряжения при уменьшении размера зерна материала. В самом деле, при неизменном числе примесных атомов в предположении, что все они сегрегируют на границах, уменьшение размера зерен приведет к уменьшению исходной концентрации примеси в границе  $C_{i0}$  ( $C_{i0} = C_{i\nu}(d/\delta)$ , где  $C_{i\nu}$  — средняя по объему материала концентрация примеси). Как видно из (20) и (21), уменьшение  $C_{i0}$  приводит к увеличению порогового напряжения  $\sigma_0$ .

Предполагая, что скорость расширения "дислокационных петель" в силовом режиме их распространения лимитируется вязким сопротивлением жидкости, выражение для скорости деформации, лимитируемой ЗГП, может быть записано в виде [6]

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G}\right)^2 \left(\frac{2\pi D_{\mathbf{l}}}{ad}\right) \left(\frac{Ga^3}{kT}\right) \exp\left(-\frac{F_a}{2kT}\right), \quad (22)$$

где  $D_{\mathbf{l}}$  — коэффициент самодиффузии в жидкой фазе, d — средний размер зерна.

Оценка  $\partial \varepsilon / \partial t$  при характерных значениях параметров  $D_1 \sim 10^{-5}~{\rm cm}^2/{\rm s},\, a \sim 3\cdot 10^{-8}~{\rm cm},\, Ga^3/kT \sim 50,$  типичных для ВСП значениях  $(\sigma-\sigma_0)/G \sim 10^{-3},\, d \sim 500a$  и теоретически полученных значениях  $F_a \sim (4-16)kT_S$  дает интервал значений  $\partial \varepsilon / \partial t \sim 10^1-10^3~{\rm s}^{-1}$ . Как показывает эта оценка, рассмотренный механизм ЗГП позволяет получить наблюдаемые на эксперименте очень высокие скорости деформации.

Для более адекватного описания зависимости скорости деформации от напряжения, температуры и размера зерна необходимо дополнительно проанализировать процессы аккомодации зернограничного проскальзывания в стыках зерен [7,8], а также учесть влияние десперсных частиц второй фазы на величину порогового напряжения  $\sigma_0$ .

#### Выводы

- 1. Предложена модель локального плавления границ зерен, содержащих избыточную концентрацию атомов примеси. Показано, что в условиях локального плавления граница зерна представляет собой слой жидкости, содержащей островки твердой фазы, поддерживающие когезию между зернами в процессе деформирования.
- 2. Рассмотрен механизм эернограничного проскальзывания по двухфазной (жидко-твердой) границе, суть которого заключается в термоактивированном плавлении твердых перемычек с последующим силовым распространением в границе образующихся при этом "дислокационных петель".
- 3. Получены выражения, позволяющие оценить величины энергии активации и порогового напряжения ЗГП и проанализировать их зависимость от температуры и исходной концентрации примесных атомов в границе.

### Список литературы

- [1] Higashi K. // Mater. Sci. Forum. 1994. Vol. 170–172. P. 131–134.
- [2] Koike J., Mabuchi M., Higashi K. // Acta Metall. Mater. 1995.Vol. 43. N 1. P. 199–206.
- [3] Mabuchi M., Higashi K. // Phil. Mag. Lett. 1994. Vol. 70. N 1. P. 1–6.
- [4] Higashi K., Nieh T.G., Mabuchi M., Wadsworth J. // Scr. Metall. 1995. Vol. 32. N 7. P. 1079–1084.
- [5] Higashi K., Nieh T.G., Wadsworth J. // Acta Metall. Mater. 1995. Vol. 43. N 9. P. 3275–3282.
- [6] Перевезенцев В.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 12. С. 140–143.
- [7] Perevezentsev V.N., Rybin V.V., Chuvil'deev V.N. // Acta Metall. Mater., 1992. Vol. 40. P. 887–924.
- [8] Perevezentsev V.N., Chuvil'deev V.N., Larin S.A. // Mater. Sci. Forum. 1994. Vol. 170–172. P. 613–620.