

УДК 69.4, 539.376

О зарождении и структуре большеугловых границ зерен в поликристаллах

П.П. Каминский, Ю.А. Хон

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634021, Россия

Зарождение большеугловых границ зерен в поликристаллах рассматривается как кинетическое структурное превращение, связанное с увеличением объемной доли структуры, характерной для переохлажденной жидкости. Распределение атомов в межзеренном пространстве описывается двумя параметрами порядка. В локальном приближении неравновесной термодинамики получены уравнения эволюции для параметров порядка. Рассмотрены решения, описывающие расслоение однородного состояния с образованием пространственно неоднородного распределения параметров порядка на границе зерен.

Ключевые слова: большеугловые границы, структурное превращение, параметры порядка, неравновесная термодинамика, неустойчивость, расслоение

On generation and structure of high-angle grain boundaries in polycrystals

P.P. Kaminskii and Yu.A. Khon

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634021, Russia

The generation of high-angle grain boundaries in polycrystals is assumed as kinetic structural transformation related to the increase in the volume fraction of the structure typical of supercooled liquid. Atom distribution in the intergranular space is described by two order parameters. Evolutionary equations for the order parameters are derived in the local approximation of nonequilibrium thermodynamics. Consideration is given to solutions describing stratification of the homogeneous state with the inhomogeneous distribution of the order parameters at the grain boundary.

Keywords: high-angle boundaries, structural transformation, order parameters, nonequilibrium thermodynamics, instability, stratification

1. Введение

Измельчение зерен в поликристаллах является характерной особенностью изменения внутренней структуры материалов при больших пластических деформациях [1, 2]. Интерес к явлению измельчения обусловлен, прежде всего, тем, что на нем основаны методы получения поликристаллических материалов с размером зерен от единиц до сотен нанометров с уникальными механическими свойствами. Процесс уменьшения размеров зерен условно можно разбить на три стадии. На первой стадии образуются границы разориентированных областей кристаллической решетки либо блоков. На второй — эти границы превращаются в малоугловые субграницы фрагментов. На третьей стадии субграницы развиваются в большеугловые границы зерен [3]. При дальнейшей деформации образовавшихся зерен про-

цесс повторяется вплоть до формирования наноструктурного состояния с равноосными зёрнами. Для описания первых двух стадий фрагментации зерен поликристалла развиты дислокационные и дисклинационные модели [4–7]. В работе [8] подчеркивается необходимость учета точечных дефектов, концентрация которых в межзеренном пространстве по данным [9] может достигать значений, характерных для температур, близких к температурам плавления.

Большеугловые границы зерен состоят из областей со структурой, характерной для кристаллической решетки, и областей со структурой, характерной для переохлажденной жидкости [10]. Наличие последних означает, что зарождение и развитие большеугловых границ зерен при интенсивной пластической деформации следует рассматривать как структурное превращение [11],

при котором объемная доля структуры, характерной для переохлажденной жидкости, становится макроскопической. Возникает вопрос об условиях зарождения и структуре границ при указанном превращении. Один из вариантов решения задачи предлагается ниже.

2. Уравнения эволюции для параметров порядка

Рассмотрим малоугловую субграницу фрагментов в форме параллелепипеда. Поперечное сечение границы в форме прямоугольника со сторонами δ , L_x расположим в плоскости x, y . Здесь δ — толщина границы; L_x — ее длина. Ось x параллельна длине границы. Предполагается, что $\delta \ll L_x$. Зададим атомную структуру границы в момент времени $t = 0$ набором чисел $\{N_g\}_0$ кластеров атомов с ближним порядком $\{\beta_g\}_0$, характерным для кристаллической решетки с дефектами. Среда, испытавшая дополнительную неупругую необратимую деформацию, в момент времени $t > 0$ характеризуется в общем случае другими наборами чисел $\{N_g\}$ с ближним порядком $\{\beta_g\}$, а также набором чисел $\{N_b\}$ кластеров атомов с ближним порядком $\{\gamma_b\}$, характерным для переохлажденной жидкости.

Обозначим через p и q доли объемов, в которых необратимые изменения внутренней структуры межзеренной границы происходят за счет возбуждения кластеров типа β_g и γ_b соответственно. Из определения p, q следует, что эти переменные имеют смысл параметров порядка Ландау. Ясно, что $0 \leq q \leq 1$ и $0 \leq p \leq 1$. Переменные $q = q(\mathbf{r}, t)$, $p = p(\mathbf{r}, t)$ будем считать непрерывными функциями координат и времени. В области упругой деформации $p = q = 0$. Для нахождения кинетических уравнений для p, q воспользуемся локальным приближением неравновесной термодинамики в формулировке [12]. Включим переменные p, q в число термодинамических переменных. Тогда свободная энергия f единицы объема будет функцией $T, \varepsilon_{ij}, p, q$ и

$$df = -sdT + \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} + Adp + Bdq, \quad (1)$$

где s — локальная энтропия; T — температура; ε_{ij} — тензор упругой деформации; σ_{ij} — тензор упругих напряжений; A, B — сопряженные параметрам порядка термодинамические силы. Величины s, σ_{ij}, A, B зависят от тех же переменных, что и f . Поэтому при постоянной температуре

$$d\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{mn}} \right)_{p,q} d\varepsilon_{mn} + \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial p} \right)_{\varepsilon_{ij},q} dp + \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial q} \right)_{\varepsilon_{ij},p} dq. \quad (2)$$

Подобным же образом записываются приращения для s, A, B . При скоростях деформирования $v \ll c_s$ (c_s — скорость звука), следуя [12], в приближении Онзагера находим уравнения эволюции для параметров порядка:

$$\tau_p \frac{dp}{dt} = X(p, q, \varepsilon_{ij}, T) + \text{div}[l_{pp}^2 \nabla p + l_{pq}^2 \nabla q], \quad (3)$$

$$\tau_q \frac{dq}{dt} = Y(p, q, \varepsilon_{ij}, T) + \text{div}[l_{qq}^2 \nabla q + l_{qp}^2 \nabla p]. \quad (4)$$

Здесь X, Y — безразмерные функции источников и стоков; τ_p, τ_q — характерные времена; $l_{ij}^2 = D_{ij}\tau_i$ — характерные длины изменения параметров порядка. Коэффициенты переноса:

$$D_{pp} = D_{pp}^0 - C_{ijmn}^{-1} D_{pe} \left(\frac{\partial \sigma_{mn}}{\partial p} \right)_{\varepsilon_{mn},q},$$

$$D_{qq} = D_{qq}^0 - C_{ijmn}^{-1} D_{qe} \left(\frac{\partial \sigma_{mn}}{\partial q} \right)_{\varepsilon_{mn},p},$$

$$D_{pq} = D_{pq}^0 - C_{ijmn}^{-1} D_{pe} \left(\frac{\partial \sigma_{mn}}{\partial q} \right)_{\varepsilon_{mn},p},$$

$$D_{qp} = D_{qp}^0 - C_{ijmn}^{-1} D_{qe} \left(\frac{\partial \sigma_{mn}}{\partial p} \right)_{\varepsilon_{mn},q},$$

$$D_{pp}^0 = L_{pp} \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{q,\varepsilon_{ij}} + L_{pq} \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{q,\varepsilon_{ij}},$$

$$D_{pq}^0 = L_{pp} \left(\frac{\partial A}{\partial q} \right)_{p,\varepsilon_{ij}} + L_{pq} \left(\frac{\partial B}{\partial q} \right)_{p,\varepsilon_{ij}},$$

$$D_{qp}^0 = L_{qq} \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{q,\varepsilon_{ij}} + L_{qp} \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{q,\varepsilon_{ij}},$$

$$D_{qq}^0 = L_{qq} \left(\frac{\partial B}{\partial q} \right)_{p,\varepsilon_{ij}} + L_{pq} \left(\frac{\partial A}{\partial q} \right)_{p,\varepsilon_{ij}},$$

$$D_{pe} = L_{pp} \left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{q,p} + L_{pq} \left(\frac{\partial B}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{q,p},$$

$$D_{qe} = L_{qq} \left(\frac{\partial B}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{q,p} + L_{pq} \left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{q,p}.$$

Уравнения (3), (4) являются обобщением известных уравнений, описывающих процессы самоорганизации в активных распределенных средах [13], на случай деформируемых сред. Вид функций источников X, Y определяется процессами структурных превращений, протекающими на границе в условиях взаимодействия с телом зерна. Микроскопические механизмы указанных превращений слабо изучены и являются дискуссионными. Для описания межзеренных процессов под действием решеточных дефектов ограничимся тремя типами процессов. Первый из них — генерация кластеров атомов с ближним порядком типа β_g и γ_b за счет поглощения границей решеточных дефектов. Второй — превращение кластеров типа β_g в кластеры типа γ_b по схеме $\beta_g + 2\gamma_b \rightarrow 3\gamma_b$. Третий — распад кластеров типа β_g, γ_b за счет генерации решеточных дефектов границей. Тогда функции источников будут иметь вид:

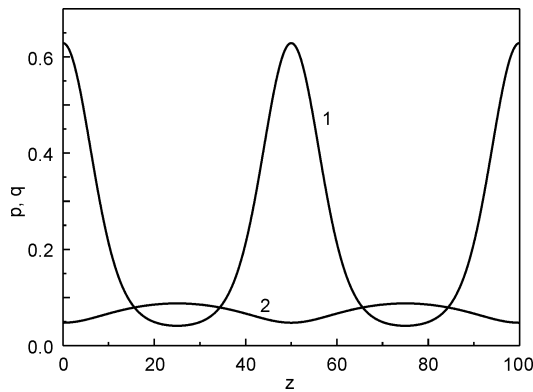


Рис. 1. Распределения параметров порядка q (1) и p (2) при $\tau = 300$. Начальное возмущение для переменной q задано в форме распределения Гаусса $\delta q = \Delta q \exp[-\sigma_q(z - z_0)^2]$ с $\Delta q = 0.01$, $\sigma_q = 10$, $z_0 = 50$. Начальное возмущение для переменной p равно 0

$$X = I_1 - ap - bq^2 p, \tag{5}$$

$$Y = I_2 - cq + bpq^2. \tag{6}$$

Коэффициенты I_1, I_2, a, b, c в (5), (6) в общем случае зависят от температуры и деформации.

3. Анализ и обсуждение решений уравнений

При $I_1 = I_2 = 0$ уравнения (3), (4) с функциями источников (5), (6) имеют единственное устойчивое относительно малых возмущений однородное решение: $q = 0, p = 0$. Оно, как следует из (2), описывает упругую деформацию межзеренной границы при $\varepsilon_{ij} < \varepsilon_{ij}^c$. Здесь ε_{ij}^c — деформация, соответствующая пределу текучести материала в межзеренном пространстве. При $I_1 > 0, I_2 > 0$ имеются как однородные p_h, q_h , так и неоднородные решения, описывающие неупругую деформацию. Отсюда следует, что коэффициенты I_1, I_2 должны быть монотонно возрастающими функциями ε_{ij} и температуры.

Стационарные однородные решения p_h, q_h определяются из решения уравнений $X = Y = 0$. В частности, при $a = 0$ $p_h = I_1 c^2 / [b(I_1 + I_2)^2]$, $q_h = (I_1 + I_2) / c$. Однородное решение может быть как устойчивым, так и неустойчивым относительно малых неоднородных возмущений. В первом случае граница состоит из однородно распределенной смеси кластеров, характерных для кристаллической решетки и переохлажденной жидкости. Во втором случае в системе может происходить расслоение на области с высокими и низкими значениями концентрации кластеров типа γ_b . Расслоение системы происходит при выполнении условия

$$[(Y_q' l_{pp}^2 + X_p' l_{qq}^2) - (X_q' l_{qp}^2 + Y_p' l_{pq}^2)]^2 - 4(l_{pp}^2 l_{qq}^2 - l_{pq}^2 l_{qp}^2)(X_p' Y_q' - X_q' Y_p') > 0. \tag{7}$$

Здесь штрих означает производную от функции источника по соответствующей переменной (нижний индекс).

Все производные вычисляются в точке равновесия. При $D_{qp} = D_{pq} = 0$ неравенство (7) выполняется, если

$$\lambda < \lambda_T = \frac{(X_p' Y_q' - X_q' Y_p')^{1/2} - (-X_q' Y_p')^{1/2}}{X_p'}, \tag{8}$$

где $\lambda = l_{qq} / l_{pp}$. В частности, при $a = 0$ из (8) следует, что $\lambda_T > 0$, если $I_1 > I_2$.

Характерные особенности формирования структуры границ зерен рассмотрим на основе численного решения уравнений (3)–(6) для случая, когда коэффициенты переноса D_{pp}, D_{qq} от координат не зависят, а $D_{pq} = D_{qp} = 0$. При $\delta \ll L$ можно ограничиться анализом одномерных решений для безразмерной переменной $z = x / l_{qq}$. Переменная z меняется в интервале $0 \leq z \leq L$, где $L = L_x / l_{qq}$. Начальные условия задавались в виде: $p(z, \tau = 0) = p_h, q(z, \tau = 0) = q_h$. Здесь $\tau = t / \tau_q$ — безразмерное время. Граничные условия выбирались из условия равенства нулю потоков на границах расчетной области. Решение уравнений проводилось на фиксированной сетке по неявной схеме.

Типичные пространственные распределения параметров порядка приведены на рис. 1 для $I_1 = 0.02, I_2 = 0.003, a = 0, b = 4, c = 0.1, \lambda = 0.1, \tau_q = \tau_p = 1$. Для выбранных значений параметров $p_h = 0.094, q_h = 0.230, \lambda_T = 0.22$. Однородное состояние неустойчиво относительно малых неоднородных возмущений. В результате формируется пространственно неоднородное распределение параметров порядка с периодом $Z = 50$ и с большой амплитудой переменной q . Параметр порядка q меняется в противофазе с переменной p . Среднее значение переменной q больше q_h на несколько процентов, в то время как среднее значение переменной p меньше p_h более чем на 20%. Таким образом, граница состоит из чередующихся участков с высокой и низкой концентрацией кластеров со структурой, характерной для переохлажденной жидкости. Такая «островково-

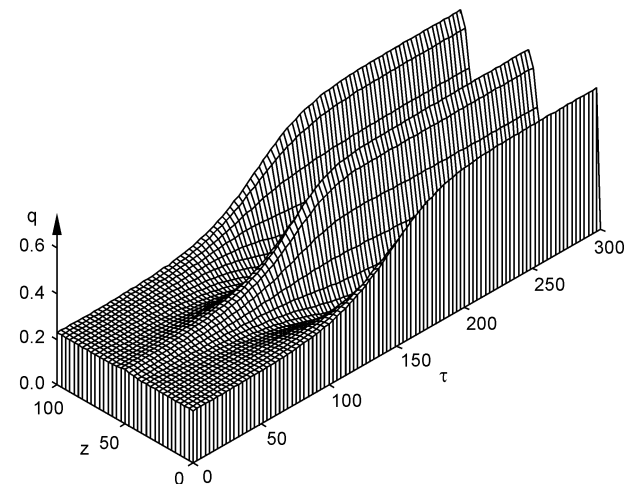


Рис. 2. Пространственно-временное распределение параметра порядка q , построенное для тех же значений параметров, что и на рис. 1

вая» модель границы использовалась в [10] для объяснения свойств поликристаллов, чувствительных к состоянию границ зерен. На рис. 2 приведено пространственно-временное распределение переменной q . Видно, что малое неоднородное возмущение параметра порядка монотонно нарастает при сохранении среднего значения. Устойчивое неоднородное распределение параметра порядка достигается за время $\tau \approx 200$.

4. Заключение

В предложенной модели зарождение и развитие большеугловых границ зерен при интенсивной пластической деформации рассматривается как структурное превращение, при котором объемная доля структуры, характерной для переохлажденной жидкости, становится макроскопической. Рассмотрены два типа ближнего порядка, соответствующих различным функциям распределения атомов на границе. Возбуждение ближнего порядка первого типа, характерного для кристаллической решетки, не сопровождается появлением избыточного объема. Ближний порядок второго типа, характерный для переохлажденной жидкости, связан с возбуждением избыточного объема. Состояние деформируемой среды описывается двумя параметрами порядка, связанными с рассматриваемыми типами ближнего порядка.

Полученные в локальном приближении неравновесной термодинамики уравнения эволюции для параметров порядка обобщают уравнения, описывающие процессы самоорганизации, на случай деформируемых сред. Зарождение островков со структурой, характерной для переохлажденной жидкости, обусловлено неустойчивостью однородного состояния среды относительно малых неоднородных возмущений. Заметим, что условия расслоения не зависят от конкретного вида функций источников и стоков.

Расслоение однородного состояния с образованием пространственно неоднородных структур является лишь одним из сценариев эволюции структуры в деформируемом кристалле. Анализ других сценариев требует отдельного рассмотрения.

Авторы благодарят за обсуждение результатов работы и полезные советы проф. Егорушкина В.Е., проф. Зуева Л.Б., проф. Князеву А.Г.

Работа выполнена по проекту 3.6.1.2 программы фундаментальных исследований СО РАН.

Литература

1. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
3. Козлов Э.В., Жданов А.Н., Конева Н.А. Механизмы деформации и механические свойства наноматериалов // Физ. мезомех. – 2007. – Т. 10. – № 3. – С. 95–103.
4. Estrin Yu., Hyong S.K. Modeling microstructure evolution toward ultrafine crystallinity produced by severe plastic deformation // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – No. 5. – P. 1512–1516.
5. Малыгин Г.А. Кинетический механизм образования фрагментированных дислокационных структур при больших пластических деформациях // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – Вып. 11. – С. 1979–1986.
6. Орлова Т.С., Назаров А.А., Еникеев Н.А., Александров И.В., Валиев Р.З., Романов А.Е. Измельчение зеренной структуры поликристаллов в ходе пластической деформации за счет релаксации стыковых дисклинационных конфигураций // ФТТ. – 2005. – Т. 47. – Вып. 5. – С. 820–826.
7. Рыбин В.В. Закономерности формирования мезоструктур в ходе развитой пластической деформации // Вопросы материаловедения. – 2002. – Т. 29. – № 1. – С. 11–33.
8. Dobatkin S.V., Zrnik J., Mamuzic I. Nanostructures by severe plastic deformation of steel: Advantage and problems // Metallurgia. – 2006. – V. 45. – P. 313–321.
9. Лотков А.И., Батулин А.А., Гришков В.Н., Копылов В.И. О возможной роли дефектов кристаллического строения в механизмах нанофрагментации зеренной структуры при интенсивной холодной пластической деформации // Физ. мезомех. – 2007. – Т. 10. – № 3. – С. 67–79.
10. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: Физматлит, 2004. – 304 с.
11. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В., Моисеев Д.Д. Природа локализации пластической деформации твердых тел // ЖТФ. – 2007. – Т. 77. – Вып. 8. – С. 62–69.
12. Князева А.Г. О моделировании необратимых процессов в материалах с большим числом внутренних поверхностей // Физ. мезомех. – 2003. – Т. 6. – № 5. – С. 11–27.
13. Кернер Б.С., Осипов В.В. Самоорганизация в активных распределенных средах // Успехи физических наук. – 1990. – Т. 160. – № 9. – С. 2–73.

Поступила в редакцию
04.07.2008 г.

Сведения об авторах

Каминский Петр Петрович, к.ф.-м.н., заместитель директора ИФПМ СО РАН, ppk@ispms.tsc.ru

Хон Юрий Андреевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией физики нелинейных сред ИФПМ СО РАН, Khon@ispms.tsc.ru