

УДК 539.213:669.017

DOI: 10.17223/00213411/64/4/44

Ю.А. ХОН

ФРАГМЕНТАЦИЯ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ. МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ *

Предложена модель фрагментации зерен в деформируемых поликристаллах, в которой твердое тело рассматривается как открытая неравновесная система. Структурная релаксация системы определяется процессами на мезоскопическом масштабном уровне. В рамках метода фазового поля получена система двух нелинейных уравнений, описывающих структурную релаксацию среды. Рассмотрена динамика зарождения границы зерна.

Ключевые слова: поликристаллы, пластическая деформация, структурная релаксация, локализация деформации, фрагментация.

Введение

При деформации поликристаллов в стесненных условиях (кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование и др.) наблюдается фрагментация зерен [1–6]. Интерес к этому явлению обусловлен, прежде всего, тем, что оно лежит в основе методов получения поликристаллических материалов с размером зерен от единиц до сотен нанометров с уникальными механическими свойствами. Для сравнительно крупных зерен рассматриваются три стадии фрагментации. На первой стадии образуются границы разориентированных областей кристаллической решетки или блоков. На второй эти границы превращаются в малоугловые субграницы фрагментов. На третьей стадии образуются большеугловые границы зерен. Имеется критический размер зерен, ниже которого фрагментация не происходит, а формируется стационарное наноструктурное состояние с равноосными зернами. Дислокации в теле зерен, как правило, не наблюдаются. Качественное описание первых двух стадий фрагментации зерен поликристалла проводится обычно на основе дислокационных и дисклинационных моделей. Обоснованием такого объяснения служит наблюдение дислокационного скольжения в теле зерна. В работе [7] подчеркивалось, что кроме дислокаций необходимо учитывать точечные дефекты, концентрация которых в межзеренном пространстве может достигать значений, характерных для предплавленных температур. Происхождение такой высокой концентрации точечных дефектов остается неясным. Особую сложность представляет рассмотрение большеугловых границ зерен. Условия их зарождения и механизмы фрагментации до сих пор не выяснены.

Возможная причина этих трудностей состоит в ограниченности используемых в теории пластической деформации подходов. Дело в том, что твердое тело под нагрузкой представляет открытую систему ядер и электронов и находится в смешанном состоянии [8], которое можно рассматривать как некогерентную смесь чистых состояний (состояний изолированной системы). Чистые состояния твердого тела различаются химической связью между атомами, ближним порядком, потенциальной энергией. С точки зрения теории открытых систем распределение атомов в твердом теле при деформации можно рассматривать как совокупность кластеров ближнего порядка в различных чистых состояниях. К их числу принадлежит и ближний порядок, характерный для переохлажденной жидкости. Кластеры ближнего порядка типичны, в частности, для неравновесных границ зерен. При заданной величине и скорости деформации в каждый момент времени реализуется та совокупность кластеров ближнего порядка, при которых потенциальная энергия понижается. С точки зрения открытых систем зарождение и развитие новой границы зерна отражает процессы релаксации неравновесной системы, определяемые и колебательными, и электронными степенями свободы. В существующих подходах рассматриваются только колебательные степени свободы. Отсюда следует, что механизм фрагментации зерен принципиально не отличается от других механизмов деформации, различие обусловлено лишь величиной приложенной к системе внешней силы.

* Работа выполнена в рамках госзадания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0011.

Динамика атомов в открытой системе является неадиабатической [9, 10], поэтому наряду с колебательными степенями свободы необходимо учитывать неадиабатические переходы атомов между различными состояниями неравновесной системы, определяемые электронными степенями свободы (туннелирование Ландау – Зинера [11, 12]). Решение задачи о фрагментации, например, методами неадиабатической молекулярной динамики на расстояниях 10^2 – 10^3 нм и временах ~ 0.1 с практически невозможно. Для решения задачи на указанных масштабах требуются другие подходы. Один из них, основанный на введении переменных, описывающих динамику среды на мезоскопическом масштабе, был предложен в работах [13, 14]. Использование этого подхода для решения задачи о фрагментации зерен излагается в данной работе.

Модель деформируемого зерна и кинетические уравнения

Рассмотрим зерно поликристалла, которое деформируется под действием сил со стороны окружающих зерен (деформация в стесненных условиях). Деформация зерна ε помимо упругой компоненты ε_{el} включает пластическую деформацию ε_d , определяемую зарождением дислокационных ансамблей, и деформацию ε_{gb} , определяемую зарождением и ростом границы зерна. Зависимость напряжения σ от деформации ε зерна и коэффициент деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ предполагаются известными. В каждый момент времени t при заданной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ реализуются те механизмы деформации, которые понижают упругую энергию $U(\sigma)$. Существующие границы зерен в поликристаллах служат источниками и стоками для дислокаций. Повышение σ увеличивает число источников и инициирует образование дислокационных ансамблей с высокой плотностью дислокаций в теле зерна. При дальнейшем увеличении напряжения потенциальная энергия кристалла с дислокациями становится больше потенциальной энергии кристалла с ближним порядком, характерным для границы зерна. Естественно возникает вопрос о механизме возбуждения такого ближнего порядка. Дело в том, что потенциальные энергии системы с ближними порядками, характерными для кристалла с высокой плотностью дислокаций и для границы зерна разделены потенциальными барьерами. В классическом подходе переход через потенциальный барьер определяется большими (закритическими) тепловыми флуктуациями. Вероятность таких флуктуаций мала. Но в открытой системе наряду со смещениями при тепловых флуктуациях необходимо рассматривать смещения, определяемые изменением химических связей между атомами и сопровождающиеся изменением ближнего порядка. В работе [15] ближний порядок, возбуждающийся при таких смещениях, был назван динамическим. При возбуждении динамического ближнего порядка (ДБП) тепловые флуктуации особой роли не играют и могут быть докритическими. В дальнейшем предполагается, что ДБП возбуждается при деформации.

Рассматривается двумерный случай. Исходная и образующаяся границы зерен расположены в плоскостях $y = 0$ и $y > 0$, z соответственно декартовой системы координат x, y, z . Пластические сдвиги в плоскостях y, z направлены вдоль оси y . Для характеристики структурных изменений в кристалле при пластической деформации введем две переменные $\varphi(x, t)$, $\eta(x, t)$. Первая переменная имеет смысл объемной доли кластеров ДБП, характерного для дислокационных ансамблей, вторая – для границы зерна. При $t = 0$ $\varphi = \eta = 0$. Эти переменные характеризуют состояние системы с возбужденным ДБП на пространственных и временных масштабах $l_0 \ll x, y \ll L$, $t_D \ll t \ll \varepsilon/\dot{\varepsilon}$. Здесь l_0 , t_D – межатомное расстояние и дебаевское время соответственно, L – характерный размер зерна. То есть описание состояния системы ведется на мезоскопическом масштабе. Из определения следует, что $0 \leq \varphi < 1$, $0 \leq \eta < 1$. В области упругой деформации $\varphi = \eta = 0$. Последние неравенства означают, что в системе всегда имеются кластеры ближнего порядка, характерные для упруго деформированного состояния. Далее для определенности переменные φ , η будем называть динамическими параметрами порядка (ДПП), подчеркивая этим, что их происхождение определяется действием внешней силы.

Возбуждение ДПП φ , η сопровождается смещениями атомов u_y . Сдвиговая деформация ε_{yx} в линейном приближении записывается в виде

$$\varepsilon_{yx}(x, t) = \bar{\varepsilon}_d \varphi_x(x, t) + \bar{\varepsilon}_{gb} \eta_x(x, t). \quad (1)$$

Здесь $\bar{\varepsilon}_d$, $\bar{\varepsilon}_{gb}$ – параметры, определяемые свойствами деформируемой среды; $\varphi_x \equiv \partial\varphi(x, t)/\partial x$, $\eta_x \equiv \partial\eta(x, t)/\partial x$. Скорость деформации

$$\dot{\varepsilon}_{yx}(x, t) = \dot{\varphi}_x(x, t) \bar{\varepsilon}_d + \dot{\eta}_x(x, t) \bar{\varepsilon}_{gb}. \quad (2)$$

Из кинематических соображений следует, что должно выполняться неравенство

$$\langle \dot{\phi}_x(x, t) \bar{\varepsilon}_d + \dot{\eta}_x(x, t) \bar{\varepsilon}_{gb} \rangle > \dot{\varepsilon}. \quad (3)$$

Угловые скобки означают усреднение по длине. По существу, условие (3) выделяет те моды деформации, которые приводят к понижению упругой энергии среды при заданной скорости изменения нагрузки. Задача сводится к нахождению уравнений для ϕ и η .

Уравнение для ДПП ϕ записывается в виде [13]

$$t_\phi \partial_t \phi = [\alpha(\sigma) - q(\sigma)\eta]\phi + q_2 \phi^2 - q_3 \phi^3 + l_\phi^2 \partial_x^2 \phi. \quad (4)$$

Здесь $\alpha(\sigma)$, $q(\sigma) > 0$, $q_2(\sigma) > 0$, $q_3(\sigma) > 0$ – коэффициенты разложения, определяемые свойствами деформируемой среды. Характерное время t_ϕ и характерная длина l_ϕ определяются процессами в ансамбле дислокаций. Величина t_ϕ может зависеть от температуры, а параметр α может иметь разный знак. Слагаемое второго порядка в правой части (4) отражает бистабильность среды, когда решения $\phi > 0$ и $\phi = 0$ могут быть устойчивыми. Знак «–» перед коэффициентом q в правой части уравнения (4) означает, что возбуждение ДБП, характерного для границы зерна, уменьшает скорость сдвиговой деформации. Уравнение (4) имеет решение в виде бегущего со скоростью $v_\phi \sim l_\phi/t_\phi$ фронта (волны переключения) $\phi = \phi(x - v_\phi t)$.

Для описания сдвиговой деформации используем подход, изложенный в работах [13, 14]. Рассмотрим на кривой деформационного упрочнения $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ точку C с координатами ε_c , σ_c . Напряжение $\sigma_c = \sigma_c(\phi)$ определяется структурными изменениями в зерне, накопленными на предыдущих этапах деформации. При $\sigma > \sigma_c$ ДБП, характерный для границы зерен, возбуждается, если при $\sigma = \sigma_c$ система неустойчива относительно малых возмущений $\sim \exp[i(k_\eta x - i\omega_\eta t)]$ с частотой ω_η и волновым вектором k_η . Вблизи безразмерного порога устойчивости $r(\sigma, \phi) = (\sigma(\phi) - \sigma_c)/\sigma_c \ll 1$ ДПП $\eta(x, t)$ представляет амплитуду неустойчивой моды (в общем случае комплексную величину). Рассматривая эволюцию системы в направлении понижения потенциальной энергии, уравнение для вещественных η представляет уравнение Гинзбурга – Ландау [16–18]

$$t_\eta \partial_t \eta = r(\sigma, \phi)\eta - b\eta^2 + l_\eta^2 \partial_x^2 \eta, \quad (5)$$

где $t_\eta \sim 1/\omega_\eta$ – характерное время, $l_\eta \sim 1/k_\eta$ – характерная длина. Положительный коэффициент разложения $b(\sigma) \ll 1$. При $r < 0$ уравнение (5) имеет единственное решение $\eta_0 = \eta = 0$. Граница зерна не зарождается. Это имеет место при $\phi = 0$. При $r > 0$ $\eta_0 = (r/b)^{1/2}$. В линейном приближении

$$r(\sigma, \phi) = a(\sigma) + p(\sigma)\phi, \quad (6)$$

коэффициенты разложения $a < 0$, $p > 0$. Уравнение (5) при $r = \text{const} > 0$ имеет решение в виде бегущего фронта (волны переключения) $\eta = \eta(x - v_\eta t)$, распространяющегося со скоростью $v_\eta = l_\eta/t_\eta$. Перед фронтом $\eta = 0$, за фронтом $\eta = b/r$.

Замена переменных

$$\tilde{t} = |a|t/t_\eta, \quad \tilde{x} = |a|^{1/2} x/l_\eta, \quad \tilde{\eta} = \eta(b/|a|)^{1/2}, \quad \tilde{\phi} = \phi q_3^{1/2} \quad (7)$$

приводит уравнения (4), (5) с учетом (6) к виду (знак «~» в дальнейшем опускается)

$$\partial_t \eta = (-1 + d\phi)\eta - \eta^3 + \partial_x^2 \eta, \quad (8)$$

$$\tau \partial_t \phi = (\alpha - c\eta)\phi + \beta \phi^2 - \phi^3 + l^2 \partial_x^2 \phi. \quad (9)$$

Здесь

$$\tau = |a|t_\phi/t_\eta, \quad l = |a|^{1/2} l_\phi/l_\eta, \quad \beta = q_1/q_3^{1/2}, \quad d = p_1/(|a|q_3^{-1/2}), \quad c = q(|a|/b)^{1/2}. \quad (10)$$

Уравнения (8) и (9) образуют систему нелинейных параболических уравнений, описывающих эволюцию деформируемой среды при зарождении границы зерен на двух масштабах. Управляющим параметром является приложенное напряжение σ , от которого зависят все коэффициенты в уравнениях. В дальнейшем σ считается постоянной величиной, т.е., рассматриваются релаксационные процессы, скорости которых намного превышают скорости деформации образца.

Кинетика зарождения границы зерна

Уравнения (8) и (9) всегда имеют однородное стационарное решение $\eta_0 = \eta = 0$, $\phi_0 = \phi = 0$, описывающее упруго деформированное состояние. Стандартный анализ устойчивости показывает,

что это решение единственно при $\alpha < -\beta^2/4$, когда имеет место упругая деформация. Однородное стационарное решение $\eta_0, \varphi_h = \beta/2 + (\beta^2/4 + \alpha)^{1/2}$ стабильно при $-2\beta^2/9 < \alpha < 0$ и метастабильно при $-\beta^2/4 < \alpha < -2\beta^2/9$. При $\alpha = -2\beta^2/9$ оба решения имеют одинаковую устойчивость. Учитывая зависимость α, β от напряжения, уравнение $-2\beta^2/9 = \alpha$ определяет пороговое значение напряжения, выше которого зарождаются дислокации. При $\alpha > 0$ решение φ_h стабильно, любое малое возмущение φ нарастает. В дальнейшем рассматриваются напряжения, при которых $\alpha < 0$, а дислокации спонтанно не зарождаются. Однородные стационарные решения уравнений (8), (9) $\eta_s > 0, \varphi_s > 0$ определяются точками пересечения кривых

$$-1 + d\varphi - \eta^2 = 0; \quad (11)$$

$$\alpha - c\eta + \beta\varphi - \varphi^2 = 0. \quad (12)$$

Из уравнений (11) и (12) следует, что решения η_s, φ_s существуют при выполнении неравенств

$$-1 + d(\sigma)\varphi > 0; \quad (13)$$

$$-2\beta^2/9 < \alpha < 0. \quad (14)$$

Неравенство (13) означает, что решение $\eta_0, \varphi_s > 0$ возбуждается при начальном возмущении $\Delta\varphi$, превышающем пороговое значение. Интересен случай, когда однородные решения $\eta_s \ll 1, \varphi_s \ll 1$ и определяемая ими величина пластической деформации равна нулю. Но локализованные решения $\varphi(x, t), \eta(x, t)$ с большой амплитудой описывают зарождение границы зерна и локализованный пластический сдвиг. Стандартный анализ устойчивости решения η_s, φ_s показывает, что локализованные решения $\varphi(x, t), \eta(x, t)$ существуют при наличии локализованного начального возмущения $\Delta\varphi$ конечной амплитуды и выполнении неравенств

$$\tau < 1, \quad l \ll 1. \quad (15)$$

С учетом уравнения (7) неравенства (15) принимают вид

$$l_\varphi / l_\eta \ll 1, \quad t_\varphi / t_\eta < 1. \quad (16)$$

Из уравнения (16) следует условие

$$v_\eta \gg v_\varphi. \quad (17)$$

Неравенства (15) означают, что процессы релаксации характеризуются близкими временными масштабами и сильно различающимися пространственными масштабами. При выполнении неравенств (15) развитие неустойчивости приводит к зарождению границы зерна и релаксации упругой энергии при пластической деформации.

На рис. 1 приведены пространственные распределения переменных φ, η в разные моменты времени, полученные численным решением уравнений (8) и (9) при

$$d = 20, \quad \alpha = -0.01, \quad \beta = 0.3, \quad c = 0.4, \quad \tau = 0.8, \quad l = 0.05. \quad (18)$$

При выбранных значениях параметров в (18) $\eta_s \approx 0.05, \varphi_s \approx 0.05$. При $t = 0$ система находится в состоянии η_0, φ_0 . Решение η_0, φ_0 неустойчиво относительно возмущений конечной амплитуды. Начальное возмущение для переменной φ задано в виде $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 \exp[-\sigma_\varphi(x - x_0)^2]$ с $\Delta\varphi_0 = 0.05, \sigma_\varphi = 3, x_0 = 20$. Неравенство (13) при данном значении $\Delta\varphi_0$ не выполняется. Начальное возмущение для переменной η взято стохастическим с амплитудой $0 \leq \Delta\eta \leq 10^{-3}$. Задавались периодические граничные условия. Из рис. 1 и 2 видно, что имеются два этапа. На первом этапе (рис. 1) переменная φ нарастает до значения $\varphi \approx 0.18$ за безразмерное время $t \approx 208$. Обращает на себя внимание локализованный характер решения. Переменная η на этом этапе равна нулю. Когда величина $(-1 + d\varphi)$ становится положительной, наступает второй этап (рис. 2). Переменная η быстро возрастает и к моменту времени $t = 225$ достигает максимального значения $\eta_{\max} \approx 0.65$. При этом φ уменьшается до значения ≈ 0.09 . Решения при $t > 215$ не рассматриваются. Скорость нарастания переменной η определяется величиной $(-1 + d\varphi)$. Это видно из уравнения (11), в котором $\dot{\eta} \sim (-1 + d\varphi)\eta$. Быстрое возрастание переменной η означает высокую скорость зарождения и роста границы зерна. При этом сдвиговая деформация локализована внутри зарождающейся границы зерна, а вдали от границы пластические сдвиги не развиваются. Эта особенность наблюдается экспериментально. Структурные изменения после пластической деформации изучаются, как правило, в разгруженном образце, причем снятие нагрузки приводит к релаксации системы в равновесное

состояние и сопровождается изменением ближнего порядка на границе зерна и в его окрестности. В результате вблизи границы может наблюдаться повышенная плотность носителей пластического сдвига (дислокаций). Образование таких дислокационных ансамблей наблюдается при фрагментации. На этом основании делается вывод, что фрагментация полностью определяется дислокациями. На самом деле новая граница зерна и образовавшиеся после релаксации дислокационные ансамбли лишь косвенно отражают прошедшие в неравновесной системе события.

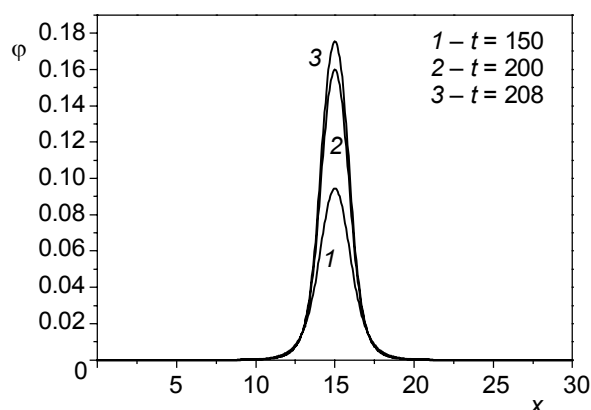


Рис. 1. Пространственное распределение переменной ϕ . Цифры указывают время

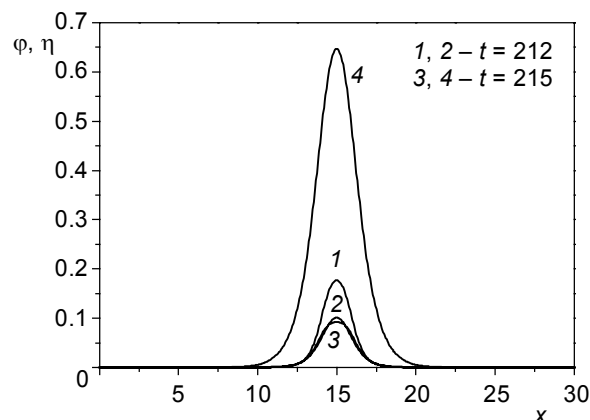


Рис. 2. Пространственное распределение переменной ϕ (кр. 1, 3) и η (кр. 2, 4). Цифры указывают время

Из первого неравенства (16) следует вывод о наличии предельного размера зерна, ниже которого фрагментация не происходит. Величина l_η пропорциональна длине волны неустойчивой моды, поэтому должно выполняться условие $l_\eta < L$. Величина l_ϕ по порядку величины равна межатомному расстоянию. Условие $l_\phi \ll l_\eta$ означает, что размер зерна должен быть, по крайней мере, на порядок больше межатомного расстояния.

Заключение

Таким образом, фрагментация зерен в поликристаллах в рамках предложенной модели определяется нелинейной динамикой двух мод деформации, различающихся пространственными и временными масштабами изменения ближнего порядка. Первая мода деформации связана с зарождением носителей сдвиговой деформации (дислокаций). Вторая мода, не рассматриваемая в классическом подходе, связана с возбуждением кластеров динамического ближнего порядка со структурой, характерной для неравновесной границы зерна. Пространственные и временные масштабы изменения указанных мод деформации определяют характерные скорости структурной релаксации среды. Из анализа и численного решения полученной системы двух нелинейных уравнений параболического типа следует, что локализованные решения существуют при возбуждении крупномасштабной пространственной моды с высокой скоростью релаксации упругой энергии. Возбуждение этой моды инициируется процессами, протекающими на меньших масштабах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
2. Zhilyaev A.P. and Langdon T.G. // Prog. Mater. Sci. – 2008. – V. 53. – P. 893–979.
3. Sabirov I., Enikeev N.A., Murashkin M.Yu., and Valiev R.Z. Bulk Nanostructured Materials with Multifunctional Properties. – Springer Briefs in Materials, 2015.
4. Astafurova E.G., Tukeeva M.S., Maier G.G., et al. // Mater. Sci. Eng. – 2014. – V. A604. – P. 166–175.
5. Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б. // УФН. – 2020. – Т. 10. – № 3. – С. 67–79.
6. Глезер А.М., Метлов Л.С. // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – С. 1090–1097.
7. Лотков А.И., Батулин А.А., Гришков В.Н., Копылов В.И. // Физич. мезомех. – 2007. – Т. 10. – № 3. – С. 67–79.
8. Давыдов А.С. Квантовая механика. – М.: Наука, 1973. – 703 с.
9. Karal H.R. // J. Phys.: Conds. Matter. – 2015. – V. 27. – P. 073201.
10. Tully J.C. // Int. J. Quant. Chem.: Quantum Chemistry Symposium. – 1991. – V. 25. – P. 299–309.
11. Landau L. // Phys. Z. Sowjetunion. – 1932. – V. 2. – P. 46–52.

12. Zener C. // Proc. R. Soc. – 1932. – V. A137. – P. 696–702.
13. Хон Ю.А., Зуев Л.Б. // ФТТ. – 2020. – Т. 62. – С. 2020–2025.
14. Хон Ю.А., Зуев Л.Б. // Изв. вузов. Физика. – 2020. – Т. 63. – № 9. – С. 86–88.
15. Egorushkin V.E. and Melnikova N.V. // JETP. – 1993. – V. 76. – P. 116–122.
16. Cross M.C. and Hohenberg P.C. // Rev. Mod. Phys. – 1993. – V. 65. – P. 854–1112.
17. Aranson I.S. // Rev. Mod. Phys. – 2002. – V. 74. – P. 99–143.
18. Hohenberg P.C. and Krekhov A.P. // Phys. Rep. – 2015. – V. 572. – P. 1–42.

Поступила в редакцию 15.02.2021.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Хон Юрий Андреевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, e-mail: khon@ispms.tsc.ru.