

ТЕОРИИ РОСТА ЗЕРЕН И МЕТОДЫ ЕГО ПОДАВЛЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

И.А. Овидько

Институт проблем машиноведения Российской академии наук

Большой пр., 61, В.О., Санкт-Петербург, 199178, Россия

e-mail: ovidko@def.ipme.ru

Аннотация. В данном обзоре кратко представлены классические теории роста зерен в монофазных поликристаллических материалах. Дано обсуждение теоретических моделей и особенностей процесса роста зерен в нанокристаллических материалах при термообработке и пластической деформации. Также, кратко представлены методы стабилизации нанокристаллических структур относительно роста зерен.

Ключевые слова: Рост зерен, поликристаллы, нанокристаллические материалы, деформация

1. Введение

Поликристаллические материалы представляют собой твердые тела, состоящие из зерен (кристаллитов), разделенных границами (рис. 1). Зерна обладают кристаллической структурой, причем 3-мерная кристаллическая решетка каждого зерна характеризуются определенной ориентацией в пространстве. Кристаллические решетки соседних зерен разориентированы между собой, что обуславливает наличие границ между ними. Типичные границы зерен в поликристаллических металлах представляют собой плоские или фасетированные области со структурой, существенно отличающейся от кристаллической структуры зерен, и толщиной около 1 нм (рис. 1) [1]. Границы зерен соединяются в тройных стыках – цилиндрических линейных дефектов (с диаметром около 1-2 нм в металлах) (рис. 1), которые имеют структуру, отличающуюся от структур зерен и границ зерен [2].

Средний размер зерен R в поликристалле является его важнейшей структурной характеристикой, которая существенно влияет на механические и другие функциональные свойства поликристалла. В частности, для широкого круга металлических и керамических поликристаллических материалов справедлива следующая зависимость Холла-Петча, связывающая предел текучести τ и среднего размера зерна R [3]:

$$\tau = \tau_0 + k_0 R^{-1/2}, \quad (1)$$

где τ_0 и k_0 – константы материала. Чувствительность свойств материалов к размеру зерен драматически проявляет себя в предельном случае очень малых зерен с размерами $R < 100$ нм. В связи с этим выделяют отдельный класс материалов, а именно нанокристаллические материалы. По определению нанокристаллические материалы представляют собой твердые тела, состоящие из зерен (кристаллитов) с линейными размерами менее 100 нм. Такие материалы характеризуются уникальными

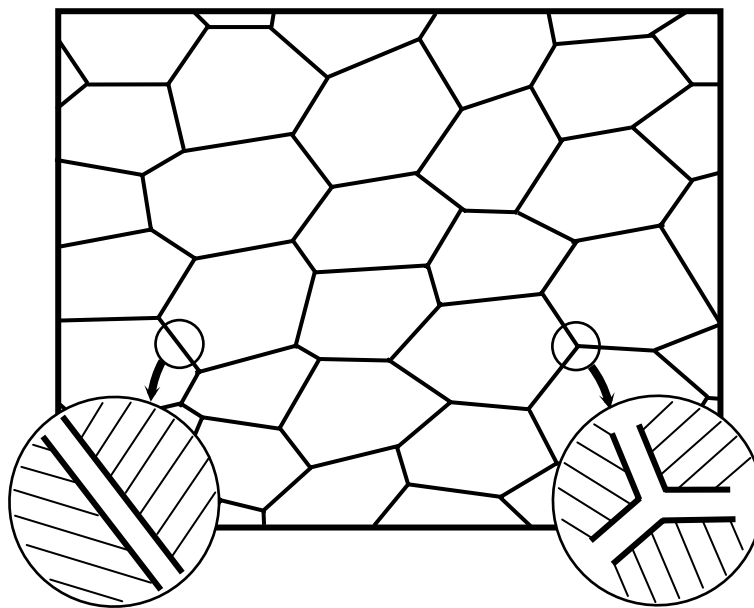


Рис. 1. Поликристаллический материал состоит из зерен (кристаллитов), границ зерен и тройных стыков границ зерен.

механическими, физическими и химическими свойствами, которые отличны от соответствующих свойств обычных поликристаллов того же химического состава и чрезвычайно интересны для широкого круга высоких технологий (например, [3–10]).

Вместе с тем, размер зерен в поликристалле может изменяться. Так, при термообработке и механическом деформировании часто наблюдается рост зерен - процесс, при котором средний размер зерна в монофазном материале или средний размер зерна матрицы композита увеличивается со временем. Этот процесс приводит к изменениям структуры и значимым образом влияет на механические и другие свойства материалов. В частности, в последние годы особое внимание уделяется процессу роста зерен в нанокристаллических материалах, который может разрушить исходную нанокристаллическую структуру, трансформируя ее в обычную поликристаллическую структуру. Такая трансформация сопровождается драматической деградацией функциональных свойств материала. Это обуславливает огромный интерес к экспериментальному изучению и теоретическому описанию закономерностей роста зерен в нанокристаллических материалах, а также разработке методов стабилизации нанокристаллической структуры относительно роста зерен.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, процесс роста зерен в нанокристаллических материалах имеет свои специфические особенности, отличающие его от такового процесса в обычных крупнозернистых поликристаллах; см., например, обзор [11]. Теория же роста зерен в нанокристаллических материалах находится на своей начальной стадии. Естественно полагать, что ее прогресс в будущем должен базироваться, как на достижениях классических теорий роста зерен в обычных поликристаллических материалах, так и на анализе экспериментальных данных об особенностях роста зерен в нанокристаллических материалах. В данном обзоре кратко рассматриваются классические теории нормального роста зерен в монофазных поликристаллических материалах (раздел 2), обсуждаются особенности процесса роста зерен в нанокристаллических материалах при термообработке (раздел 3), кратко рассматриваются методы стабилизации нанокристаллических структур (раздел 4), а также обсуждаются экспериментальные данные и теоретические модели, касающиеся процесса роста зерен в нанокристаллических материалах при пластической деформации (раздел 5). В разделе 6 приведены заключительные комментарии.

2. Классические теории нормального роста зерен в поликристаллах при термообработке

Адекватное теоретическое описание роста зерен в поликристаллических материалах является весьма сложной проблемой, для разрешения которой требуется детальное знание о многих структурных и геометрических параметрах зерен, границ зерен и их ансамблей, а также о влиянии таких параметров на подвижность и энергию границ зерен. Хотя, в настоящее время, существует много теоретических подходов к описанию роста зерен в крупнозернистых поликристаллах (см. обзоры [11,12]), законы, управляющие этими процессами, с учетом их экспериментально выявленных особенностей, все еще представляют собой предмет интенсивных исследований.

Рост зерен является кооперативным процессом, который захватывает одновременно много индивидуальных зерен с различными размерами и геометрией формы [11,12]. Различают процессы "нормального" и "аномального" роста зерна. В процессе нормального роста материал характеризуется узким распределением размеров зерен (рис. 2). В процессе аномального роста зерен (иногда называемого вторичной рекристаллизацией), несколько больших зерен поглощают своих малых соседей, и распределение размеров зерен имеет бимодальный характер (рис. 2).

Рост зерен в поликристаллах обычно происходит по стандартному механизму посредством процессов миграции (перемещения) границ зерен и их слияния (рис. 3 а, б). Эти процессы приводят к увеличению среднего размера зерен и уменьшению числа зерен в поликристалле. Рост зерен посредством миграции и слияния границ зерен обычно рассматривается как единственный механизм роста зерен в крупнозернистых

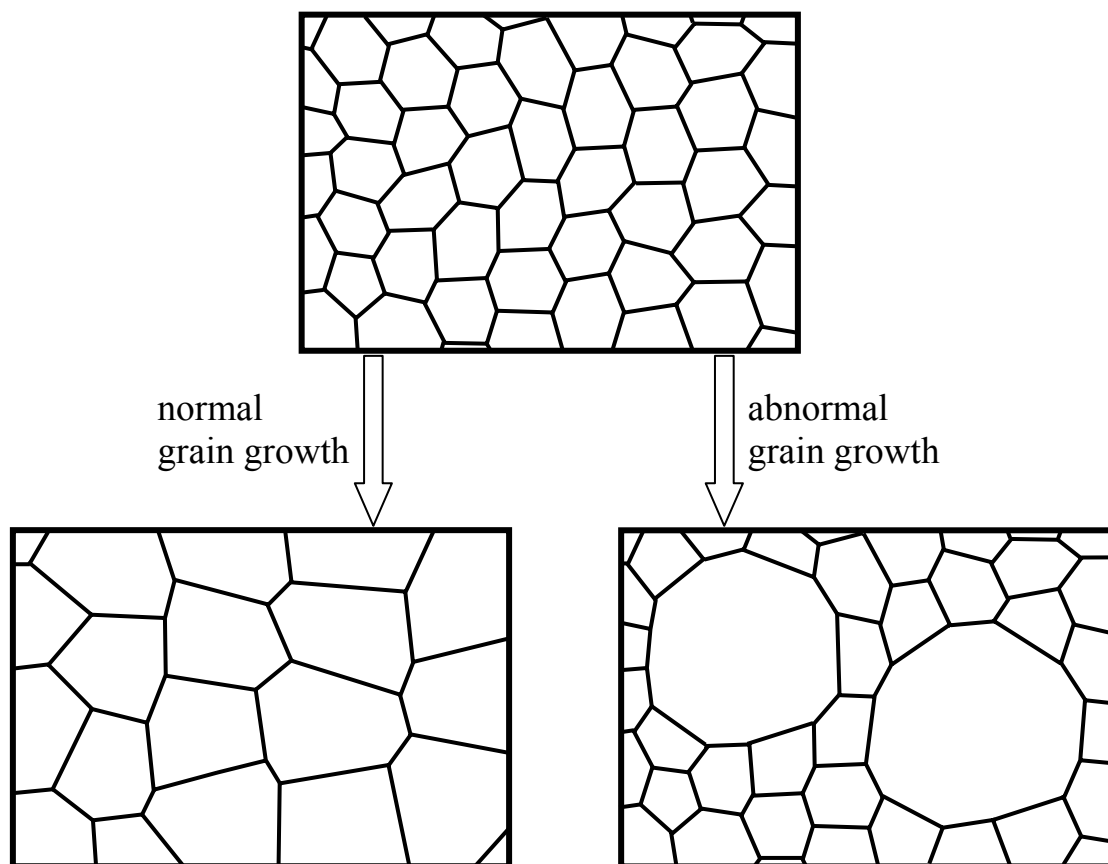


Рис. 2. Процессы нормального и аномального роста зерен.

поликристаллах [11]. Однако, существует альтернативный механизм, связанный с поворотами кристаллической решетки в зернах, приводящий к исчезновению границ зерен и слиянию соседних зерен рис. 3 а, в) [13-16]. Хотя этот альтернативный механизм не работает эффективно в крупнозернистых поликристаллах, он способен внести существенный вклад в рост зерен в нанокристаллических материалах, в которых условия для протекания процессов поворота кристаллической решетки существенно «мягче» по сравнению с таковыми в обычных поликристаллах.

Основной движущей силой для процесса роста зерен является уменьшение свободной энергии границ зерен, общая площадь которых уменьшается в ходе данного процесса. Рассматриваемая движущая сила стремится уменьшить плотность границ зерен (или, другими словами, объемную долю материала, занимаемую границами зерен) и, таким образом, трансформировать исходно поликристаллические и нанокристаллические материалы в монокристаллическое состояние. Однако, наряду с движущей силой для роста зерен, имеются силы, которые препятствуют такому росту. Основная сила, препятствующая росту зерен в обычных крупнозернистых поликристаллах, обусловлена ограниченной подвижностью мигрирующих границ зерен [11]. Конкуренция движущих и препятствующих сил для роста зерен определяет стабильность нанокристаллических и поликристаллических структур относительно увеличения их среднего размера зерен.

Рассмотрим классические теории нормального роста зерен в монофазных поликристаллических материалах. Такие теории построены для объяснения соответствующих экспериментальных данных. Отмечают следующие основные особенности процесса роста зерен, которые экспериментально наблюдаются в крупнозернистых поликристаллических материалах различного химического состава при изотермической термообработке [12,17].

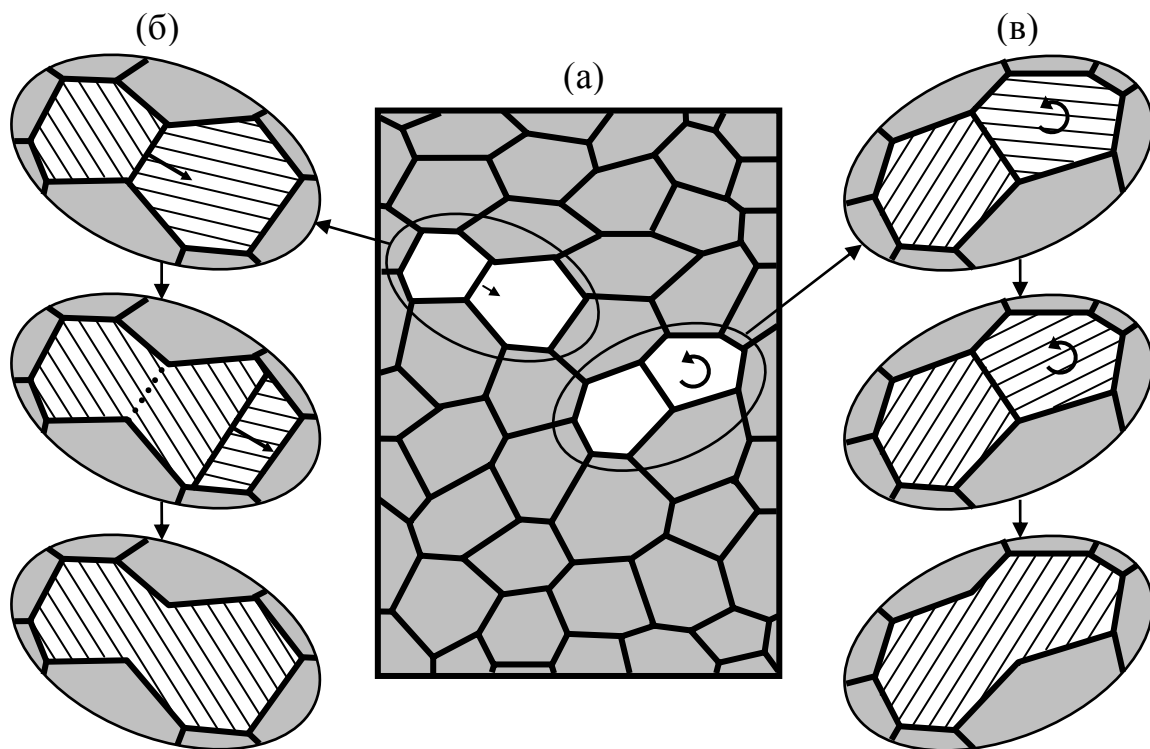


Рис. 3. Микромеханизмы роста зерен. (а) Общий вид поликристаллического или нанокристаллического образца. (б) Рост зерен посредством миграции и слияния границ зерен. (в) Рост зерен посредством ротации кристаллической решетки в зерне, приводящий к исчезновению границы зерна и слиянию соседних зерен.

(A) Во время процесса нормального роста зерен поликристалл характеризуется узкими распределениями размеров зерен и их геометрических форм. (Форма зерна обычно характеризуется числом его границ).

(B) Во время процесса нормального роста зерен распределение размеров зерен, установившееся после достаточно большого временного интервала, в дальнейшем является самоподобным (т.е. профиль распределения размеров зерен, отнесенных к среднему размеру зерна, сохраняется).

(C) Конечное распределение размеров зерен, получающееся в результате процесса их роста, в большинстве случаев не зависит от начального распределения.

(D) В процессе роста средний размер (радиус) зерна R увеличивается со временем t по следующему закону:

$$R^2 - R_0^2 = K^2 t^{2m}. \quad (2)$$

В формуле (2) K и m – постоянные множители, m называют экспонентой роста зерен. После достаточно большого временного интервала после начала роста зерен (т.е. в случае $R^2 \gg R_0^2$) закон (2) трансформируется в следующую зависимость:

$$R = Kt^m. \quad (3)$$

Одна из ранних теоретических моделей роста зерна в поликристаллических материалах была предложена в работе [18]. В этой работе исследовалась миграция изолированной границы зерна, а в качестве ее движущей силы рассматривалось эффективное давление, обусловленное кривизной поверхности границы зерна. При этом площадь границы зерна и ее энергия уменьшаются при миграции границы зерна к центру ее кривизны. В работе [18] получен параболический закон роста зерна, задаваемый формулой (3) с экспонентой роста зерен $m = 0,5$. Однако, наряду с экспериментальными данными о наблюдении параболической кинетики роста зерен ($R = Kt^{1/2}$), имеются также данные экспериментов с монофазными материалами, свидетельствующие о кинетике роста зерен с экспонентой $m < 0,5$ [11]. Кроме того, теоретические представления [18] о перемещении изолированных границ зерна представляются чрезмерно упрощенными для описания кооперативного роста большого числа зерен различных размеров и форм в поликристаллическом образце.

Кооперативный характер роста зерен принят во внимание в теориях, которые оперируют с топологией ансамблей зерен в поликристаллах. Согласно пионерским работам [19-21] в этом направлении, процесс роста зерен протекает в соответствии с топологическими законами заполнения зернами пространства и удовлетворяет условию минимизации энергии ансамбля границ зерен. Эта идея лежит в основе большинства теорий по росту зерен в крупнозернистых поликристаллах.

Теоретический анализ топологии роста зерен и его энергетических характеристик в 3-мерных поликристаллах чрезвычайно сложен. Его упрощение возможно посредством рассмотрения роста зерен в 2-мерном пространстве. Наряду с упрощением 3-мерных теорий, 2-мерные теории имеют и самостоятельную значимость для описания 2-мерного роста зерен на свободных поверхностях и 2-мерных сечениях поликристаллов, причем именно рост зерен на 2-мерных сечениях экспериментально исследуется стандартными экспериментальными методиками. Кроме того, все основные идеи и математические приемы одинаковы для 3-мерных и 2-мерных теорий. В данном контексте в нашем дальнейшем рассмотрении основное внимание будет уделяться 2-мерным теориям роста зерен.

Следуя работам [19-21], рассмотрим 2-мерную структуру, состоящую из многоугольников, которые служат геометрическими моделями зерен 2-мерного сечения поликристалла. Ребра и узлы многоугольников служат геометрическими 2-мерными моделями соответственно границ зерен и их стыков. Все 2-мерные плоскости (геометрические модели 2-мерных сечений поликристалла), заполненные многоугольниками, имеют топологический инвариант, задаваемый уравнением Эйлера:

$$C - E + V = 1. \quad (4)$$

Здесь C – число многоугольников (2-мерных зерен), E – число их ребер (границ зерен) и V – число их узлов (стыков зерен). Топологическая структура 2-мерного ансамбля зерен, устойчивая к относительно малым деформациям, характеризуется средним числом границ зерен $n = 6$ на одно зерно и наличием только тройных стыков границ зерен. Рост зерен сопровождается локальными топологическими преобразованиями, характеризуемыми локальными изменениями n , которые сохраняют комбинацию (4) неизменной.

Как отмечено в работах [20,21], рассматриваемые топологические требования к 2-мерному ансамблю зерен должны сочетаться с условием минимизации энергии границ зерен, которое требует, чтобы поверхностное натяжение границ зерен было равновесным. Полагая для простоты, что все границы зерен 2-мерного поликристалла имеют одинаковое натяжение, равновесные углы, сформированные границами зерен в тройных стыках равны 120° . Поскольку поликристалл характеризуется распределением размеров зерен и параметром формы (числом границ одного зерна) n , то равновесные углы (120°) существуют за счет кривизны границ зерен. Зерна с числом границ $n > 6$ и относительно большие зерна с $n = 6$ имеют вогнутые границы (см. рис. 4). Зерна с числом границ $n < 6$ и относительно малые зерна с $n = 6$ имеют выпуклые границы зерен (рис. 4). Кривизна границ зерен задает основную движущую силу для миграции границ зерен как микромеханизма роста зерен. В предположении, что все тройные стыки границ зерен имеют неограниченную подвижность, углы 120° остаются неизменными в процессе роста зерен. При этом рост зерен определяется временной эволюцией распределений размера (R) и параметра формы (n) зерен в поликристалле, а движущая сила этой эволюции обусловлена кривизной границ зерен, которая варьируется от зерна к зерну в зависимости от размера зерна и его формы. Зерна с вогнутыми границами имеют тенденцию к росту, поскольку границы зерен двигаются к центру их кривизны. Наоборот, зерна с выпуклыми границами имеют тенденцию к уменьшению размера вследствие обсуждаемого эффекта кривизны.

Приведенные выше общие положения используются практически во всех теориях роста зерен в крупнозернистых поликристаллах при изотермической термообработке. Такие теории различаются между собой специфическим упрощающими предположениями и используемыми аналитическими методами.

Например, одна из первых попыток синтеза топологических требований и

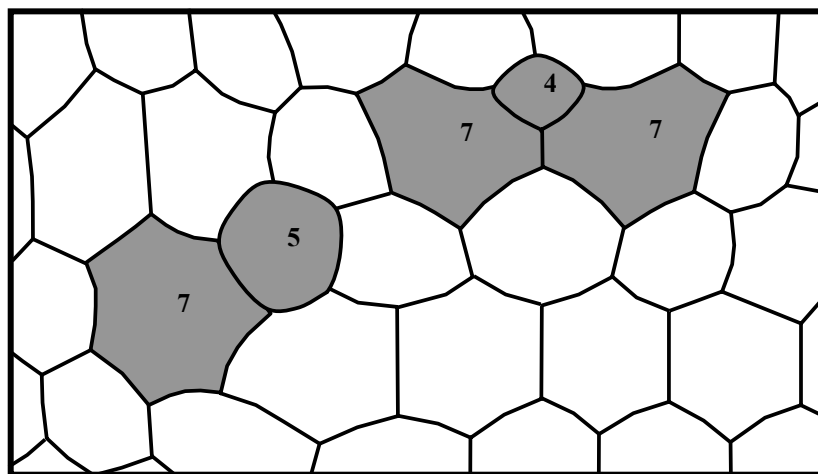


Рис 4. Конфигурация зерен с выпуклыми и вогнутыми границами зерен. Зерна с числом границ n , отличным от среднего числа $n = 6$ (присущего большинству зерен) выделены серым цветом.

кинетики роста зерен отражена в зависимости фон Нейманна –Мюллинса [22]:

$$dA_n(t)/dt = M(n - 6), \quad (5)$$

где $A_n(t)$ - площадь зерна с n границами зерен в момент времени t , а M - константа ($M > 0$). Формула (5) описывает рост зерен в конфигурации, состоящей из шестиугольных зерен ($n = 6$) и зерен с другими n , как процесс, реализующийся посредством роста зерен с $n > 6$ и уменьшения зерен с $n < 6$. При этом кривизна границ зерен связывается с формой зерна, которая характеризуется параметром n , и инициирует миграцию границ зерен с n , отличным от значения $n = 6$ (характерного для «равновесных» шестиугольных зерен).

В работе [23] рост 2-мерных зерен описывается как процесс, реализующийся посредством топологических трансформаций пар зерен типа 5-7, а именно пар соседних зерен с 5-ю и 7-ю границами (рис. 5). Такая пара 5-7 может быть представлена как полная дислокация (называемая ячеистой дислокацией) в конфигурации шестиугольных зерен. При этом топологические трансформации пар зерен типа 5-7 рассматриваются как акты переползания ячеистых дислокаций. В частности, результатом серии топологических трансформаций пар зерен типа 5-7, представленных на рис. 5, исчезает одно зерно, а пара зерен типа 5-7 перемещается (ячеистая дислокация переползает) в новое положение.

В работе [24] идея о переползании ячеистых дислокаций была обобщена на случай роста 3-мерных зерен. В рамках данного подхода ядра ячеистых дислокаций представляют собой линии, проходящие через границы пар зерен типа 13-15, а именно пар соседних зерен (полиэдров) с 13-ю и 15-ю границами зерен (фасетками) в упаковке доминирующих «равновесных» зерен, каждое из которых имеет 14 границ. Используя рассматриваемую геометрическую модель поликристаллов, в работе [24] был получен параболический закон $R = Kt^{1/2}$ для кинетики роста зерен в случае постоянства плотности ячеистых дислокаций. В случае же, когда плотность ячеистых дислокаций уменьшается в процессе роста зерен, был получен закон $R = Kt^m$ с $m < 0,5$ для кинетики роста зерен.

Теории среднего поля для роста зерен [23,25-27] рассматривают рост изолированного зерна в усредненном (или «среднем») поле роста всех других зерен в поликристалле. Этот статистический подход обобщает теоретические представления [18] о росте зерен, реализующемся посредством миграции изолированных границ зерен, стимулируемой наличием кривизны таких границ. Более точно, теории среднего поля рассматривают эволюцию распределения размеров зерен $f(R)$ во времени, причем движущей силой эволюции является уменьшение кривизны границ зерен и уменьшение числа зерен в процессе роста зерен в поликристалле. При этом теории среднего поля учитывают тенденцию роста сравнительно больших зерен за счет уменьшения сравнительно малых зерен. Для иллюстрации кратко обсудим ключевые аспекты теорий среднего поля [23,25], используя их обобщенную формулировку [28]. Классические теории среднего поля имеют дело с зависящим от времени распределением размера зерен $f(R, t)$ и уравнением его непрерывности в одномерном R -пространстве:

$$\partial f / \partial t + \partial (fv) / \partial R = 0. \quad (6)$$

Второе слагаемое в левой части формулы (6) описывает изменение среднего размера зерен во времени в процессе роста зерен, характеризуемого скоростью $v = dR/dt$, под действием движущей силы, обусловленной кривизной границ зерен. В рамках теорий среднего поля [23,25] был получен параболический закон $R = K t^{1/2}$ для кинетики роста зерен.

Дальнейшее развитие теорий роста зерен было проведено в работе [29], в которой были введены два важных понятия - заметание границей зерна (grain boundary sweeping) и структурный градиент. Первое понятие, согласно [29,30], характеризуется

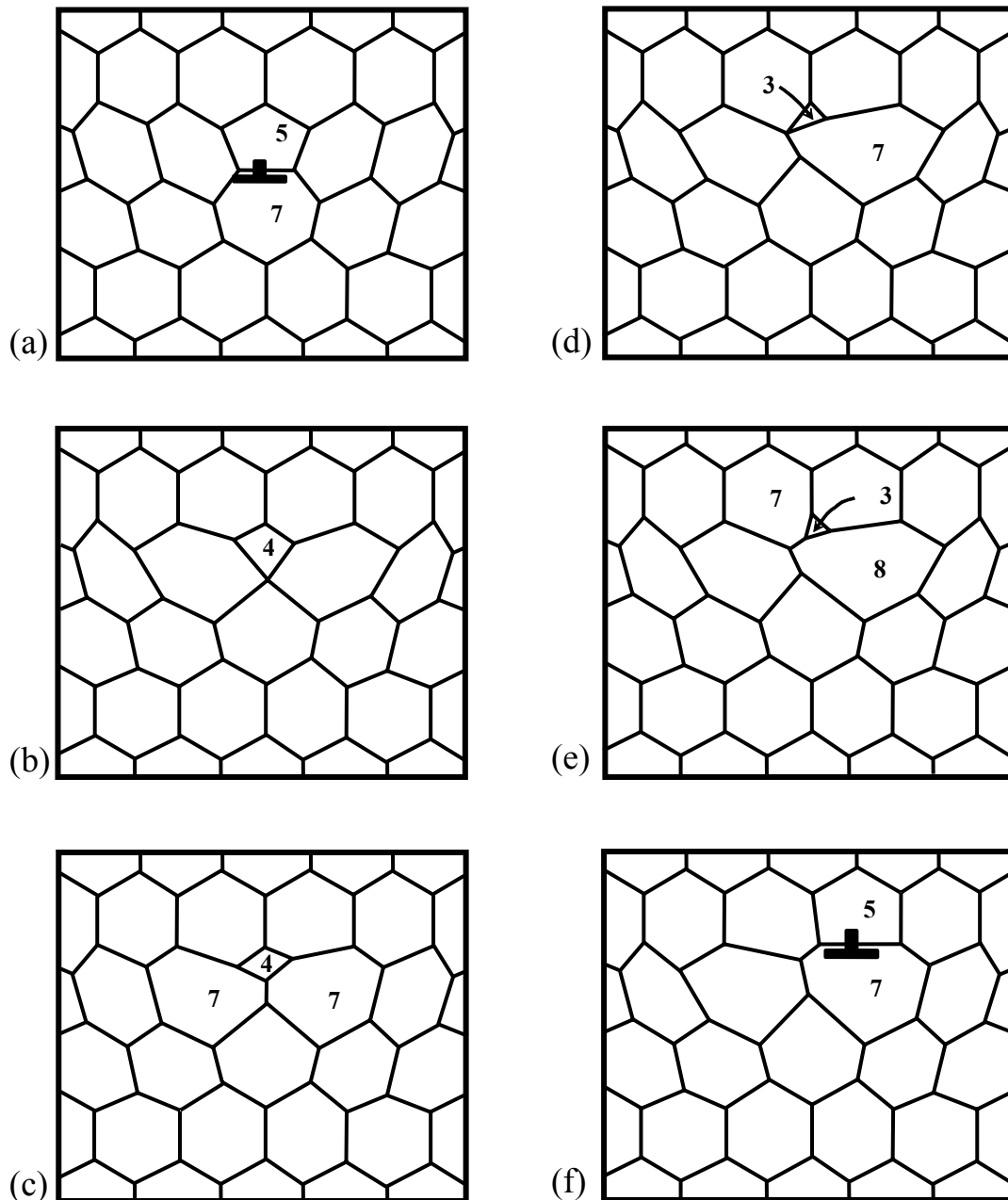


Рис. 5. Топологические трансформации конфигурации зерен с ячеистой дислокацией, ядро которой находится на границе между зернами с 5-ю и 7-ю границами (в духе теории [23]). Эти трансформации приводят к исчезновению одного зерна, переползанию ячеистой дислокации в новое положение и увеличению среднего размера зерен.

"константой заметания", означающей количество исчезающих зерен при миграции границы зерна в объеме, равном среднему объему зерна. Второе понятие - "структурный градиент", согласно [29,30], характеризуется средней кривизной границ зерен на одно зерно. Структурный градиент характеризует тенденцию системы к росту зерен. С использованием рассматриваемых понятий, в работе [29] было получено значение экспоненты роста зерен $m = 0,33$ в формуле (2) для кинетики роста зерен.

В статье [17] была развита статистическая теория роста зерен, использующая понятие о топологических классах зерен. Каждый топологический класс зерен в поликристалле включает все зерна, характеризующиеся одинаковым числом n границ зерен. Зерна в процессе их роста претерпевают топологические трансформации,

которые переводят зерна в другие топологические классы. Полагается, что размеры зерен одного топологического класса распределяются по *log*-нормальному закону. Теория [17] эффективно объединяет топологические особенности, энергетические характеристики и статистический характер процесса роста зерна.

Однако, теория топологических классов [17] и другие статистические теории [23,25-27,29] давали эффективные объяснения только отдельных особенностей (A) - (D) процесса роста зерен, которые наблюдались экспериментально в различных поликристаллических материалах. Эти теории не были успешными в объяснении одновременно всех особенностей. Объяснения всех основных экспериментально наблюдаемых особенностей (A) - (D) были получены в рамках теорий [31-37], рассматривающих рост зерна как вероятностный процесс со стохастической составляющей. Ключевая идея этих теорий заключается во введении в уравнение эволюции среднего размера зерен в поликристалле слагаемого, описывающего "шум" («фактор случайности»), параллельно с обычными детерминистическими слагаемыми. При этом предполагается, что слагаемое, описывающее шум, отражает стохастическую природу процессов и топологических факторов, влияющих на рост отдельного зерна в окружении его соседей. В рамках данного подхода поведение растущего зерна имеет непредсказуемые отклонения от детерминированного поведения, задаваемого усредненным влиянием окружающих зерен и описываемого теориями среднего поля. Следуя стохастической теории [36,37], кинетика роста зерна в ее самой простой форме, характеризуемой двумя переменными (средним размером зерна R и временем t) задается уравнением Ланжевена:

$$dR/dt = A(R,t) + [B(R,t)]^{1/2} T(t). \quad (7)$$

Согласно уравнению (7), изменение размера зерна dR/dt во времени контролируется его усредненным ростом $A(R,t)$ и флуктуациями $B(R,t)$ роста окружающих зерен от среднего зерна, а также фактором $T(t)$, описывающим «шум» на границах данного зерна. При соответствующем выборе слагаемых в правой части уравнения. (7), в работах [36,37] было получено эффективное описание экспериментально наблюдаемых особенностей (A) - (D) процесса роста зерен. При этом был получен параболический закон $R = Kt^{1/2}$ для кинетики роста зерен.

Таким образом, классические теории роста зерен в поликристаллах обычно оперируют с топологическими законами для ансамблей зерен и их трансформаций, а также определяют кривизну границ зерен как основную движущую силу для роста зерен. Миграция границ зерен, стимулируемая их кривизной (точнее говоря, уменьшением энергии границ зерен при уменьшении их кривизны), считается доминирующим микромеханизмом роста зерен в поликристаллах. В рамках классических теорий основной тормозящей силой для миграции границ зерен и, следовательно, роста зерен является ограниченная подвижность границ зерен. Статистические детерминистические и стохастические факторы используются соответственно в теориях среднего поля и стохастических теориях роста зерен в поликристаллах. Наиболее эффективное объяснение основных экспериментально наблюдаемых особенностей (A) - (D) роста зерен в монофазных поликристаллах было получено в рамках теорий [31-37], рассматривающих рост зерна как вероятностный процесс со стохастической составляющей.

3. Особенности процесса роста зерен в нанокристаллических материалах при термообработке

Процесс роста зерен в нанокристаллических материалах имеет специфические особенности, которые отличают его от роста зерен в крупнозернистых поликристаллах. В частности, такое выраженное отличие было выявлено в экспериментальном исследовании [38] зависимости кинетики роста зерен от среднего размера зерна в нано-

и поликристаллическом Fe. Так, согласно результатам эксперимента [38], когда средний размер зерна R находится в интервале от 35 нм (значение среднего размера зерна в исходном состоянии) до 150 нм, кинетика роста зерна подчиняется линейному закону $R = R_0 + Kt$. После того как R достигает величины около 150 нм, кинетика роста зерна испытывает гладкий переход к кинетике, подчиняющейся нелинейному закону $R = Kt^m$, где экспонента роста m зависит от температуры. (Сходное поведение было обнаружено в компьютерном моделировании процесса роста зерен в нанокристаллическом Ni [39].)

В статьях [40,41] представлены экспериментальные данные о структурной устойчивости нанокристаллического Al при высоких гомологических температурах. Более точно, при температурах $T = (0,61-0,83)T_m$ (где T_m – температура плавления) средний размер зерна R увеличивался от начального значения 26 нм до величины около 50 нм, а затем рост зерна останавливался. При более высоких температурах рост зерна происходил непрерывным образом, трансформируя нанокристаллический Al в поликристаллическое состояние с субмикронными зернами [40,41]. Сходные эффекты устойчивости нанокристаллической структуры экспериментально наблюдались и в других металлических и керамических наноматериалах (см., например, [42-49]). Вместе с тем, наряду с обсуждаемыми экспериментальными данными о повышенной структурной устойчивости нанокристаллических материалов по сравнению с их поликристаллическими аналогами, имеются примеры потери такой устойчивости в условиях, в которых рост зерна подавлен в поликристаллических материалах того же химического состава; см., например, [10].

Отличие процесса роста зерна в нанокристаллических материалах от такового в обычных поликристаллах связывают со специфическими структурными особенностями (прежде всего, наноскопические размеры зерен, а также высокая плотность ансамблей границ зерен и их тройных стыков) таких материалов. К числу основных структурных особенностей нанокристаллических материалов относятся, прежде всего, наноскопические размеры зерен, а также высокая плотность ансамблей границ зерен и их тройных стыков [5-10]. Эти структурными особенности обуславливают эффективное действие следующих факторов, влияющих на рост зерен:

- (1) Тормозящий эффект тройных стыков на миграцию границ зерен.
- (2) Избыточный свободный объем, связанный с высокой плотностью ансамблей границ зерен и их тройных стыков.
- (3) Стабилизация нанокристаллической структуры вследствие упругого взаимодействия, которое обуславливает формирование низкоэнергетических дефектных структур в наноскопических границах зерен.
- (4) Высокая средняя плотность энергии (на единицу объема) нанокристаллических материала, связанная с высокой плотностью ансамблей границ зерен и их тройных стыков.
- (5) Рост зерен посредством ротаций кристаллической решетки в наноскопических зернах.

Следует отметить, что данные факторы оперируют также и в крупнозернистых поликристаллах. Однако, их действие в поликристаллах обычно не является выраженным и эффективным. Рассмотрим последовательно факторы (1)-(5) и их влияние на рост зерен в нанокристаллических материалах

Тормозящий эффект тройных стыков на миграцию границ зерен. Классические теории роста зерна в обычных крупнозернистых поликристаллах, как правило, предполагают, что тройные стыки обладают бесконечной подвижностью, и рост зерна реализуется посредством миграции границ зерен. В рамках данных предположений кривизна границ зерен служит главной движущей силой для процесса роста зерен, причем тройные стыки границ зерен характеризуются равновесными углами (120°) во

время такого процесса. Однако, предположение, лежащие в основе классических теорий роста зерна являются дискуссионными особенно для случая нанокристаллических материалов.

Так, эксперименты [50,51] и результаты компьютерного моделирования роста зерен [52] в крупнозернистых поликристаллах показали, что подвижность тройных стыков границ зерен является конечной величиной. Конечная подвижность связана с тем, что перемещение тройного стыка сопровождается трансформациями дефектной структуры на границах зерен. Например, перемещение тройного стыка в геометрии, представленной на рис 6, сопровождается трансформациями зернограницных дислокаций и перераспределением точечных дефектов вблизи тройного стыка. Эти процессы являются медленными и/или требуют преодоления энергетических барьеров. В частности, слияние дислокаций А и В (рис 6 а), которое приводит к формированию новой дислокации С на границе зерна (рис. 6 б) во время перемещения тройного стыка, характеризуется энергетическим барьером, который обусловлен (соответствующим слиянию дислокаций) изменением полей напряжений дислокаций. При другой геометрии миграции тройных стыков границ зерен такая миграция приведет к зарождению дисклинационных дефектов [53-56]. (Этот процесс обсуждается в разделе 5, посвященном особенностям процесса роста зерен в нанокристаллических материалах при пластической деформации.) Перераспределение точечных дефектов в окрестности движущегося тройного стыка (рис. 6) контролируется медленными диффузионными процессами во внутренних областях зерен и по их границам [57]. Как следствие, подвижность тройного стыка является конечной величиной и, вообще говоря, отлична от подвижности границ зерен. В частности, скорость перемещения тройного стыка (которое сопровождается структурными трансформациями; см. рис. 6) может быть значительно ниже скорости миграции границ зерен.

Согласно теоретическим представлениям, развитым в статьях [57,58], тормозящий эффект тройных стыков при миграции границ зерен в определенных условиях радикально изменяет кинетику роста зерен. В соответствии с теоретическими моделями [57,58] и результатами компьютерного моделирования [52], ограничение подвижности тройных стыков вызывает отклонение значений углов тройного стыка от равновесного значения 120° и, таким образом, изменяет как кривизну границ зерен, так и соответствующую движущую силу для роста зерен. Когда подвижность тройных стыков ниже подвижности границ зерен, тройные стыки вносят вклад в торможение роста зерен. В общем случае данный эффект тройных стыков приводит к снижению скорости структурных трансформаций в процессе роста зерна [58]. Более того, согласно аналитическим расчетам, проведенным в работе [58], при определенных низких значениях подвижности тройных стыков, их тормозящий эффект полностью подавляет рост зерен в 2-мерном поликристалле.

Результаты компьютерного моделирования [52] показывают, что тормозящий эффект тройных стыков на рост зерен в 3-мерных поликристаллах усиливается с уменьшением среднего размера зерна и/или температуры. В частности, ожидается, что тормозящий эффект тройных стыков радикально влияет на рост зерен в нанокристаллических материалах, в которых плотность тройных стыков чрезвычайно высока. Согласно теоретическим оценкам [12,59], тормозящий эффект тройных стыков способен полностью подавить рост зерен в 2-мерных нанокристаллических структурах. Эти теоретические результаты интересны для интерпретации экспериментальных данных о высокой структурной устойчивости некоторых нанокристаллических материалов (см., например, [40,41,49]). В частности, представления о тормозящем эффекте тройных стыков на рост зерен в нанокристаллических материалах согласуется с данными эксперимента [49], в котором наблюдалось повышение структурной устойчивости нанокристаллических образцов Au и Cu с уменьшением среднего размера

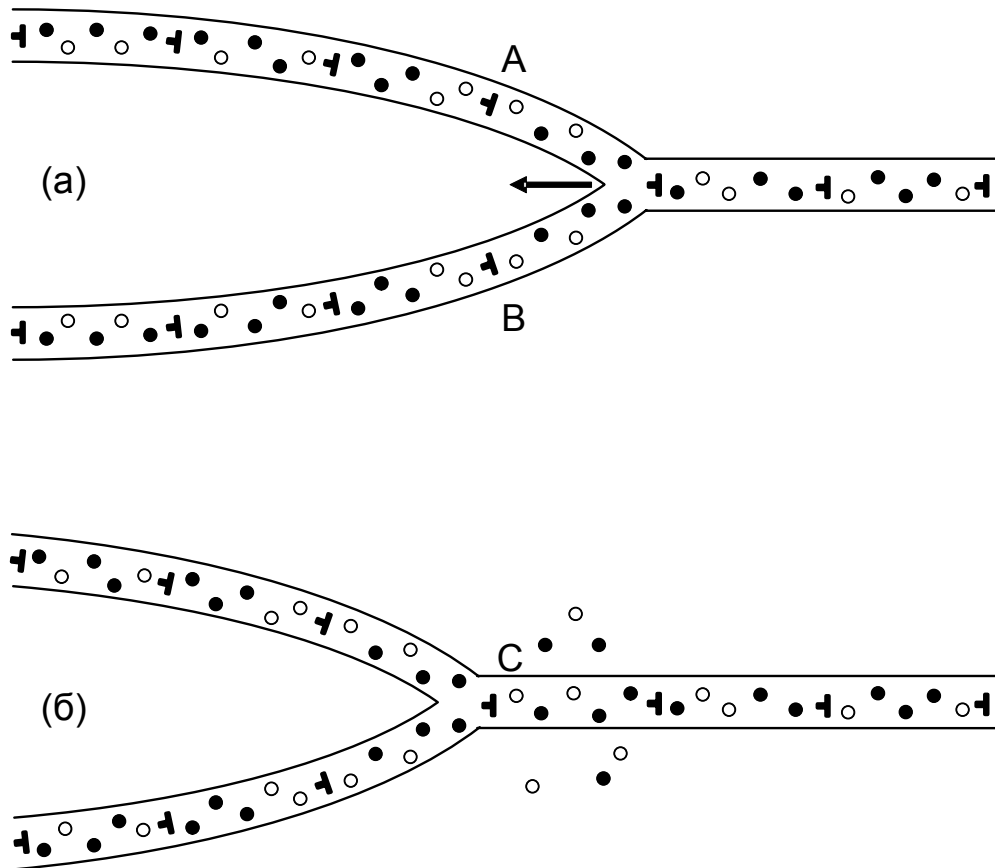


Рис. 6. Перемещение тройного стыка из (а) начального положения в (б) новое положение тройного стыка. Перемещение тройного стыка сопровождается слияние зернограницных дислокаций А и В, образованием новой зернограницной дислокации С перераспределением вакансий (светлые кружочки) и примесей (темные кружочки) вблизи тройного стыка.

зерен (и, таким образом, увеличением плотности ансамбля тройных стыков) в таких образцах.

Избыточный свободный объем, связанный с высокой плотностью ансамблей границ зерен и их тройных стыков. Границы зерен обычно характеризуются избыточным свободным объемом или, иными словами, меньшей атомной плотностью, по сравнению с соответствующими характеристиками внутренних областей зерен [1]. Разница составляет 1-3%. Как следствие, уменьшение общей площади границ зерен в ходе процесса роста зерен приводит к образованию избыточных (неравновесных) вакансий во внутренних областях зерен [60,61]. Например, при слиянии двух границ зерен (рис. 3б) в ходе процесса роста зерен избыточный объем одной из границ трансформируется в избыточные решеточные вакансии вблизи границы зерна, образовавшейся в результате слияния исходных границ. Зарождение избыточных решеточных вакансий в ходе процесса роста зерен увеличивает свободную энергию (или другой соответствующий термодинамический потенциал) системы и, таким образом, оказывает тормозящий эффект на рост зерен [60,61]. Рассматриваемый эффект имеет выраженное действие в нанокристаллических материалах, в которых общая площадь границ зерен на единицу объема очень велика, и, поэтому, рост зерен драматически увеличивает число избыточных решеточных вакансий на единицу объема.

Стабилизация нанокристаллической структуры вследствие упругого взаимодействия, которое обуславливает формирование низкоэнергетических дефектных структур в наноскопических границах зерен. Зерна и их границы в нанокристаллических материалах имеют наноскопические размеры. Этот фактор важен для понимания природы структурной стабильности нанокристаллического состояния относительно его трансформации в поликристаллическое состояние посредством роста зерен. Дело в том, что границы зерен в нанокристаллических материалах (которые обычно получают в сильно неравновесных условиях) содержат дефекты (зернограницные дислокации, дисклинации и др.), которые являются источниками внутренних напряжений. В нанокристаллических материалах между соседними границами зерен с дефектами возникают сильное упругое взаимодействие, вследствие чрезвычайно короткого расстояния между ними. Сильное упругое взаимодействие формирует устойчивые конфигурации зернограницных дефектов, которые минимизируют упругую энергию таких конфигураций в нанокристаллических материалах [62]. Как следствие, ансамбли наноскопических зерен с границами, содержащие устойчивые конфигурации зернограницных дефектов, обладают определенной структурной устойчивостью, поскольку для их перевода в поликристаллическое состояние необходимы трансформации низко-энергетических конфигураций дефектов, которые требуют преодоления высоких энергетических барьеров. Данное положение согласуется с данными эксперимента [49], в котором наблюдалось повышение структурной устойчивости нанокристаллических образцов Au и Cu с уменьшением среднего размера зерен в таких образцах. Также, в соответствии с рассматриваемой моделью [62] влияния зернограницных дефектов на структурную устойчивость, пластическая деформация нанокристаллических материалов генерирует новые зернограницные дефекты, которые повышают устойчивость нанокристаллической структуры. Это положено согласуется с данными эксперимента [63], в котором наблюдалось повышение структурной устойчивости нанокристаллических образцов Cu после холодной прокатки по сравнению со структурной устойчивостью таких же образцов до прокатки.

Высокая средняя плотность энергии (на единицу объема) нанокристаллических материала, связанная с высокой плотностью ансамблей границ зерен и их тройных стыков. Вследствие большой объемной доли, занимаемой ансамблями границ зерен и их тройных стыков в нанокристаллических материалах, их средняя плотность энергии (на единицу объема) в таких материалах существенно выше средней плотности энергии ансамблей границ зерен и их тройных стыков в поликристаллах того же химического состава. Это обуславливает повышение движущей силы для роста зерен в нанокристаллических материалах по сравнению с поликристаллами. Однако, вследствие высокого коэффициента диффузии по границам зерен и их тройных стыкам (превышающем на несколько порядков коэффициента диффузии во внутренних областях зерен; см., например, [1,10]) даже при низких температурах, их энергию можно эффективно уменьшить и таким образом сдерживать рост зерен посредством сегрегации примесей на границах зерен (см. обсуждение в разделе 4).

Рост зерен посредством ротаций кристаллической решетки в наноскопических зернах. Классические теории роста зерен в крупнозернистых поликристаллах обычно предполагают, что все границы зерен в образце имеют одинаковую плотность энергии (на единицу площади границы зерна). Однако, плотность энергии границ зерен в реальном поликристалле весьма чувствительна к параметрам разориентировки таких границ и их кристаллографическим характеристикам [1]. Уменьшение энергии границ зерен с изменением параметров разориентировки служит движущей силой для поворотов (ротаций) кристаллической решетки в зернах [13-16]. При этом скорость и геометрические параметры ротаций решетки контролируются зернограницной

диффузией и процессами трансформаций дислокаций в границах зерен [13-16,64-68]. В частности, при уменьшении размеров зерен интенсифицируются ротации кристаллической решетки, контролируемые зернограницной диффузией [15]. Ротация кристаллической решетки в зерне, приводящая к исчезновению границы зерна и соответствующему слиянию соседних зерен (рис. 3б), представляет собой микромеханизм роста зерен, альтернативный стандартному микромеханизму роста зерен посредством миграции и слияния границ зерен [13-16].

Следуя [15], рассмотрим подробнее этот микромеханизм роста зерен в 2-мерном случае. Каждая i -я граница зерна характеризуется плотностью энергии (на единицу площади границы) $(\gamma_{GB})_i$, которая зависит от параметра разориентировки θ_i данной границы зерна. Кристаллическая решетка в зерне стремится повернуться, если сумма $\sum S_i d(\gamma_{GB})_i/d\theta_i < 0$, где S_i – площадь границы зерна. В этом случае, изменения параметров разориентировки границ зерен и, следовательно, ориентации кристаллической решетки зерна энергетически выгодны. Ротации зерен в отсутствие механической нагрузки экспериментально наблюдались в поликристаллических пленках Au со столбчатыми зёрнами [64].

Рассматриваемые ротации зерен должны сопровождаться аккомодационными процессами, поскольку ротация зерен без аккомодации приводит к формированию пустот и областей, где соседние зерна перекрываются (рисунок 7 а,б). В работе [15] было получено теоретическое описание ротации кристаллических решеток зерен, движущей силой которой является уменьшение энергии границ зерен. При этом полагалось, что аккомодация ротации зерен реализуется посредством диффузионного массопереноса с участием решеточной диффузии (диффузии во внутренних областях зерен) (рис 7 в) и зернограницной диффузии (рис. 7 г). Следуя [15], скорость ротации зерна

$$\omega = \Omega_L + \Omega_{GB} \quad (8)$$

является суммой двух составляющих Ω_L и Ω_{GB} , связанных с аккомодацией ротаций посредством решеточной диффузии и зернограницной диффузии соответственно. Эти вклады зависят от размера зерна R следующим образом [15]:

$$\Omega_L = \Omega_c (R_c/R)^3, \quad (9)$$

$$\Omega_{GB} = \Omega_c (R_c/R)^4. \quad (10)$$

Здесь Ω_c – характерная скорость ротации зерна, а R_c – критический размер зерна.

Характерная скорость ротации зерен зависит от суммы $\sum S_i d(\gamma_{GB})_i/d\theta_i$, определяющей движущую силу для ротации зерна. Параметры Ω_c и R_c зависят от коэффициента решеточной диффузии D_L и коэффициента зернограницной диффузии D_{GB} . В частности, критический размер зерна R_c определяется выражением:

$$R_c = 3\delta_d D_{GB}/D_L, \quad (11)$$

где δ_d – ширина границы зерна. Критический размер зерна R_c характеризует переход от аккомодационного механизма, контролируемого зернограницной диффузией, к механизму, контролируемому решеточной диффузией [15]. При $R < R_c$ зернограницная диффузия играет доминирующую роль в аккомодации ротации зерна. При $R > R_c$ аккомодация посредством решеточной диффузии контролирует скорость ротации зерна. По оценкам [15], для палладия (Pd) при температуре $T = 1400^\circ\text{C}$ критический размер зерна $R_c \sim 1.8$ мкм, характерная скорость ротации зерна $\omega = \Omega_{GB}$ (контролируемая зернограницной диффузией) в нанокристаллическом Pd со средним размером зерна $R = 10$ нм равна $\sim 10^7 \text{ rad s}^{-1}$, а характерная скорость ротации зерна $\omega = \Omega_L$ (контролируемая решеточной диффузией) в поликристаллическом Pd с размером зерна $R = 0.1$ мм равна $\sim 10^{-8} \text{ rad s}^{-1}$.

Резюмируя, ротации кристаллической решетки в зернах, приводящие к исчезновению границ зерен и соответствующему слиянию соседних зерен (рис. 3б),

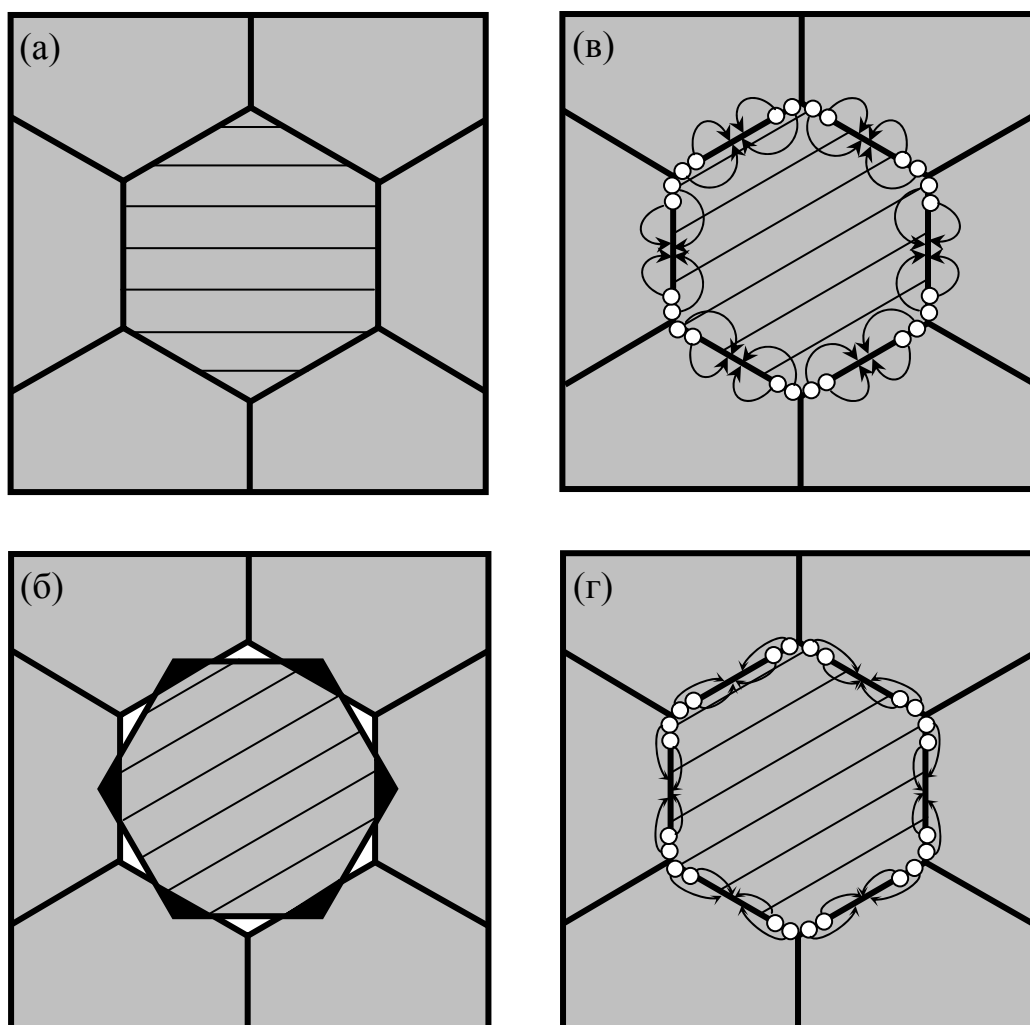


Рис. 7. Повороты кристаллической решетки в зерне (называемые также ротациями зерен) в нанокристаллическом или поликристаллическом образце (схематично). (а) Начальное состояние. (б) Ротация зерна без какой-либо аккомодации приводит к образованию пустот (белые области) и областей, где соседние зерна перекрываются (черные области). (в) Ротация зерна аккомодируется посредством решеточной диффузии. (г) Ротация зерна аккомодируется посредством зернограницной диффузии.

способны внести существенный вклад в рост зерен в нанокристаллических материалах, в которых такие ротации протекают достаточно легко как процессы, эффективно аккомодируемые быстрой зернограницной диффузией особенно при высоких температурах. Вместе с тем, этот микромеханизм роста зерен малоэффективен в крупнозернистых поликристаллах, поскольку ротации кристаллической решетки в крупных зернах протекают чрезвычайно медленно даже при высоких температурах (см. оценки [15].

Следует отметить, что пластическая деформация в нанокристаллических материалах вызывает существенные изменения структуры границ зерен, например, за счет поглощения решеточных дислокаций границами зерен или испускания решеточных дислокаций из границ зерен [5-7,10,67]. В этом случае пластическая деформация, по существу, изменяет энергию границ зерен и ее зависимость от параметров разориентировки границ в нанокристаллических материалах. Вследствие данного эффекта, у зерен в деформируемых нанокристаллических материалах имеется тенденция к ротации. Это положение интересно для объяснения экспериментально

наблюдаемых [69-73] ротаций зерен в нанокристаллических материалах при пластической деформации.

Таким образом, число движущих и тормозящих сил для процесса роста зерен в нанокристаллических материалах больше, а их величины в среднем выше, чем в случае крупнозернистых поликристаллов. Как следствие, баланс между движущими и тормозящими силами для роста зерен в нанокристаллических материалах существенно отличается от такового в случае крупнозернистых поликристаллов. Все эти факторы открывают широкие перспективы как для регулирования процесса роста наноскопических зерен, так и для контроля структурной стабильности нанокристаллических материалов.

4. Методы стабилизации нанокристаллической структуры в сплавах и материалах, содержащих примеси

В настоящем разделе, следуя [10], рассмотрим кратко способы подавления роста зерен и стабилизации структуры в нанокристаллических материалах. Наличие высокой движущей силы (обусловленной присутствием ансамблей границ зерен и их тройных стыков, характеризуемых высокими плотностями) для роста зерен в нанокристаллических материалах объясняет результаты множества экспериментальных данных по наблюдению роста зерен в нанокристаллических материалах при низких гомологических температурах. Вместе с тем, имеются обратные примеры стабилизации нанокристаллических структур при низких гомологических температурах (например, [40-49,74-79]). В подавляющем большинстве случаев подавление роста зерен при низких гомологических температурах наблюдалось в нанокристаллических сплавах или материалах с примесями.

Существует два основных подхода к подавлению роста зерен в нанокристаллических материалах. Первый подход, называемый кинетическим, направлен на «закрепление» границ зерен для снижения их подвижности. Второй подход, называемый термодинамическим, направлен на снижение движущей силы для роста зерен.

Рассмотрим вначале методы подавления роста зерен в нанокристаллических материалах в рамках кинетического подхода. К числу таких методов, в частности, относятся закрепление границ зерен частицами второй фазы, закрепление границ зерен посредством сегрегации примесей, закрепление границ зерен посредством химического упорядочения, закрепление границ зерен порами.

Закрепление границ зерен частицами второй фазы. Существует много примеров торможения/подавления роста зерен в нанокристаллических материалах посредством закрепления границ зерен малыми частицами второй фазы (см., например, [42,43]). Такой механизм, называемый механизмом Зинера, характеризуется тормозящим давлением P_Z (на единицу площади границы зерна) малых частиц на границу зерна. В случае неупорядоченно распределенных малых сферических частиц радиуса r давление P_Z задается следующим выражением (см., например, [10]):

$$P_Z = 3\gamma F/2r. \quad (12)$$

Здесь γ - плотность энергии границы зерна (на единицу ее площади), а F - объемная доля, занимаемая частицами. Из выражения (12) следует, что эффективное закрепление границ частицами второй фазы достигается за счет увеличения объемной доли F , занимаемой частицами, и уменьшения их радиуса r .

Закрепление границ зерен посредством сегрегации примесей. В нанокристаллических материалах, содержащих примеси, сегрегация примесей на границах зерен способна оказывать тормозящий эффект на миграцию границ зерен и, следовательно, рост зерен. Сходный эффект реализуется в нанокристаллических системах с ограниченной растворимостью, когда атомы 2-го компонента раствора

могут сегрегировать в границах зерен (еще до того как будет достигнута предельная растворимость во внутренних областях зерен) и таким образом ограничивать их подвижность. Данный подход к подавлению роста зерен в нанокристаллических материалах был эффективно использован, в частности, в работах [44,45].

Закрепление границ зерен посредством химического упорядочения. Торможение роста зерна экспериментально наблюдался в упорядоченных нанокристаллических интерметаллидах. Например, в работах [46,47] исследовалась структурная стабильность интерметаллида Fe_3Si с добавлением 5% Nb и без такого добавления. Механохимический синтез исследуемых сплавов приводит к образованию сплава $(\text{Fe}_3\text{Si})_{95}\text{Nb}_5$ с неупорядоченной структурой и начальным средним размером зерна < 10 нм. При изотермическом отжиге образцов в интервале температур 350 - 500°C наблюдаются три следующих процесса. На начальной стадии отжига реализуется беспрепятственный рост зерен. После этого, параллельно с ростом зерен, идет сегрегация атомов Nb в границах зерен, которая стабилизирует размер зерен в сплаве Fe_3Si . Другой процесс, который стабилизирует размер зерен, представляет собой негомогенный процесс химического упорядочения и приводит к формированию структуры типа DO_3 упорядоченного сплава Fe_3Si [46,47].

Торможение границ зерен порами. Наличие пор в материале также способно существенно снизить подвижность границ зерен. Например, в работе [48] показано, что рост зерен в керамическом TiO_2 , полученном методом газовой конденсации, может быть подавлен наличием пор. Образцы с пористостью 25%, после отжига в течение 20 часов при 700°C имели зерна со средним размером около 30 нм, в то время как зерна в образцах с пористостью 10% выросли до размера около 500 нм в таких же условиях до 500 нм [48].

Основным методом в рамках термодинамического подхода к подавлению роста зерен в нанокристаллических материалах является уменьшение энергии границ зерен посредством сегрегации атомов из раствора или примесей в границах зерен. Поскольку основная движущая сила для роста зерен прямо пропорциональна энергии границ зерен, понижение такой энергии тормозит/подавляет рост зерен. Сегрегация примесей и атомов раствора в границе зерен влияет на величину ее энергии. В частности, имеются примеры, когда сегрегация примесей и атомов раствора в границах зерен нанокристаллических материалов существенно снижает энергию границ зерен и таким образом оказывает тормозящий эффект на рост зерен в таких материалах [74-79].

5. Стимулируемая напряжением миграция границ зерен и рост зерен при пластической деформации нанокристаллических материалов

В последние годы особое внимание уделяется изучению роста зерен в процессе пластической деформации ультрамелкозернистых [83-86] и нанокристаллических [83-97] металлов и сплавов при комнатной [83-97] и криогенных [86-88] температурах. Экспериментальные исследования, проведенные на ультрамелкозернистых чистых Al [83-85], Cu [86] и сплавах Al-Mg [84], а также на нанокристаллических чистых Al [83-85,92,93], Cu [86-88], Ni [89-91] и сплавах Co-P [94,95] и Ni-Fe [95-97] показали, что рост зерен возможен при нано- [83-85,90] и микроиндентировании [86-88] тонких пленок, при их кручении под высоким давлением [89], при одноосном сжатии микростолбиков [91] и макрообразцов [96], и наконец при одноосном растяжении тонких пленок [92,93] или массивных плоских образцов [94,95,97].

Для понимания природы этого явления важны следующие экспериментальные факты: (а) при криогенных температурах зерна растут быстрее, чем при комнатной [87]; (б) наиболее интенсивно рост зерен происходит в тех областях образца, где имеются наибольшие локальные напряжения и их градиенты (например, под наноиндентором [83-85,90] или в непосредственной близости от микроиндентора [86-

88], вблизи вершины медленно растущей трещины [92] и в приповерхностных слоях образца в районе шейки при растяжении [97]); (в) рост зерен можно полностью подавить [84] или существенно снизить [94-97] добавлением примесей; (г) в процессе роста зерен меняется не только их размер, но и характер распределения зерен по размерам – распределения становятся шире, иногда превращаются в бимодальные распределения [87,92,95] (характеризующие материалы, состоящих из «смеси» больших субмикронных зерен и окружающих их наноскопических зерен); (д) рост зерен наблюдается при относительно низких скоростях наноиндентирования [90] и при микроиндентировании в режиме ползучести [86-88], при относительно высоких скоростях сжатия ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-1} s $^{-1}$ [91] и 10^{-3} s $^{-1}$ [96]) и в широком диапазоне скоростей растяжения ($\sim 10^{-5}$ s $^{-1}$ [92,93], 10^{-3} s $^{-1}$ [93,94], 10^{-5} – 10^{-2} s $^{-1}$ [95], 10^{-2} s $^{-1}$ [97]); (е) рост зерен приводит к некоторому снижению предела прочности, но к существенному увеличению предельного удлинения при растяжении (до 25% в нанокристаллическом чистом Al [92] и до 7.2% в нанокристаллическом сплаве Ni-Fe [97]), что сопровождается заметным упрочнением и формированием дислокационных структур в крупных зернах; при одноосном сжатии микростолбиков чистого нанокристаллического Ni наблюдалась ультравысокая пластичность до 200% истинной деформации при напряжении течения 2.0–2.4 GPa, что сопровождалось сначала разупрочнением, вызванным равноосным ростом зерен, а затем – упрочнением, связанным с удлинением выросших зерен и с накоплением в них дислокаций и двойников [91]; (ж) с увеличением времени выдержки под индентором наблюдалось увеличение числа малоугловых ГЗ, особенно при криогенных температурах [88], а в субмикронных зернах, выросших в процессе интенсивной пластической деформации, наблюдались субзерна, в свою очередь заполненные дислокационными ячейками [89]. По единодушному мнению авторов [83-97], перечисленные результаты однозначно указывают на атермический характер роста зерен, который происходит под действием напряжений. Процесс роста сильно неоднороден по сечению образца, что указывает на укрупнение тех зерен, которые, во-первых, расположены в местах концентрации напряжений, а во-вторых, имеют благоприятную ориентацию.

Отметим, что недавно наблюдался существенный рост зерен в процессе сверхпластической деформации нанокерамики Si₃N₄, деформируемой сжатием при 1500°C [98]. При меньшей скорости деформации ($3 \cdot 10^{-5}$ s $^{-1}$) распределение зерен по размерам становилось бимодальным, когда значительная часть изначально равноосных зерен со средним размером 68 nm разрастались в одном из направлений в среднем до 145 nm. При более высокой скорости деформации (10^{-4} s $^{-1}$) рост зерен был не таким значительным, распределение зерен по размерам оставалось одномодальным, а зерна удлинялись в среднем до 89 nm, также приобретая стержнеобразную форму.

Недавние работы по компьютерному моделированию миграции границ зерен [99-104] и роста зерен [100-103] в нанокристаллических металлах под действием приложенного напряжения при комнатной [99-102] и нулевой [103,104] температурах показали атермическую природу этих процессов при пластической деформации. Основными механизмами роста зерен оказались стимулированные напряжением миграция границ зерен и их тройных стыков, зернограничное проскальзывание, ротация зерен и их слияние. В частности, наблюдалось совместное действие всех этих механизмов в модельных образцах нанокристаллических Ni [102] и Al [103] со средними размерами зерна соответственно 5 и 7 nm, когда нанозерна под действием одноосного растяжения [102] или наноиндентора [103] вращались, проскальзывая по границам с соседними зернами. При этом разориентировка одной из границ существенно уменьшалась, граница превращалась из большеугловой с углом разориентировки $\theta \approx 22^\circ$ в малоугловую с $\theta \approx 13^\circ$ и начинала свободно мигрировать за счет скольжения составляющих ее дислокаций в тело одного из зерен [103]. Процесс

заканчивался поглощением этих дислокаций противоположной границей зерна и превращением двух соседних зерен в одно. Похожие ситуации наблюдались и при моделировании одноосного растяжения нанокристаллического Al со средним размером зерна 5 nm при комнатной температуре [105]. Аналогичные процессы вращения и коалесценции нанозерен изучались путем компьютерного моделирования деформации нанокристаллического Pd со средним размером зерна 15 nm при температуре 1200 K [106].

Для теоретического описания миграции границ зерен и роста зерен в пластически деформируемых нанокристаллических материалах было также предложено несколько континуальных дислокационно-дисклинационных моделей [53-56,107-]. Так, динамика и распад малоугловой границы наклона под действием приложенного сдвигового напряжения τ исследовались в работах [107,108]. Было показано, что по мере увеличения τ граница сначала прогибается, затем смещается в новые положения, соответствующие приложенному напряжению, а при некотором критическом напряжении, пропорциональном углу ее разориентировки, теряет устойчивость и начинает необратимое скольжение. Распад первой такой границы существенно снижает критические напряжения для распада соседних малоугловых границ, что приводит к цепной реакции распада соседних границ и коалесценции разделяемых ими зерен. Статическая модель выхода дислокаций из бесконечной прямолинейной дислокационной стенки [109] также позволяет оценить критическое напряжение распада границы, прямо пропорциональное углу ее разориентировки. Несмотря на очевидную грубость модели [109], полученная оценка для напряжения, необходимого для отрыва от границы с углом разориентировки $\theta = 0.1$ ($\approx 5.7^\circ$) одной собственной дислокации (в случае Fe такое напряжение составляет примерно 2 GPa) не слишком превышает результат динамического расчета (1.53 GPa) [42,43]. В рамках модели [109] были получены и более низкие значения критического напряжения распада границы для случаев, когда из нее выходят сразу несколько собственных или избыточных дислокаций, но корректность использования таких ситуаций для описания распада границ, когда допускается движение только отдельных дислокаций, а положение остальных остается неизменным, вызывает сомнение.

В работе [53] стимулируемая напряжением миграция границ зерен была определена как особый микромеханизм пластической деформации в нанокристаллических материалах. В той же статье для континуального описания миграции произвольной границы наклона была предложена дисклинационная модель. Мигрирующая граница моделировалась двухосным диполем частичных клиновых дисклинаций, способным перемещаться под действием приложенного сдвигового напряжения τ в упругом поле такого же дисклинационного диполя противоположного знака, который образовался в момент отрыва границы от соседних ГЗ (т.е., в момент превращения тройных стыков ГЗ в двойные) (Рис.8). Процесс стимулированной напряжением миграции границы зерна (рис. 8) характеризуется разностью ΔW между энергией конечного состояния системы (рис. 8 в) и ее начального состояния (до начала миграции) (рис. 8 б). В работе [53] было получено следующее выражение для характеристической разности энергий:

$$\Delta W = 2D\omega^2 a^2 \left\{ (1+x^2) \ln(1+x^2) - x^2 \ln x^2 - \frac{2\tau}{D\omega} x \right\}, \quad (13)$$

где $D = G/[2\pi(1-\nu)]$, G - модуль сдвига, ν - коэффициент Пуассона, $2a$ - длина мигрирующей границы зерна (примерно равная размеру зерна), ω - мощность дисклинаций, равная параметру разориентировки (наклона) мигрирующей границы зерна, τ - внешнее сдвиговое напряжение, $x = d/(2a)$, и d - расстояние, пройденное мигрирующей границей. С помощью формулы (13) был проведен анализ характеристик

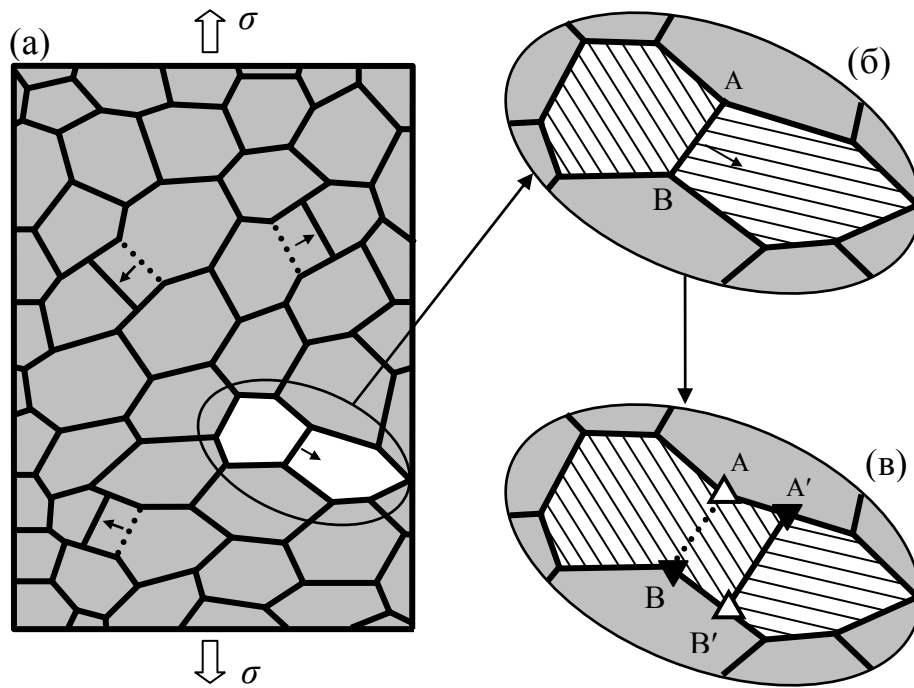


Рис. 8. Стимулируемая напряжением миграция границы зерна в деформируемом нанокристаллическом образце. (а) Общий вид. (б) Начальное положение границы зерна (границы наклона) АВ. (в) Под действием напряжения граница зерна перемещается из начального положения АВ в конечное положение А'В', что сопровождается образованием квадруполя частичных клиновых дисклинаций (обозначенных треугольниками) АВА'В'.

деформируемого нанокристаллического образца, при которых процесс стимулированной напряжением миграции границы зерна (рис. 8) является энергетически выгодным. Было выявлено, что возможны два режима миграции границы зерна: при достижении приложенным напряжением первого критического значения τ_{c1} граница зерна начинает мигрировать в устойчивом режиме, когда ее равновесное положение определяется уровнем $\tau \geq \tau_{c1}$; если же τ доходит до второго критического значения τ_{c2} , то миграция границы зерна становится неустойчивой – равновесное положение границы исчезает, и ее миграция перестает зависеть от уровня τ . Для обоих критических напряжений τ_{c1} и τ_{c2} были получены аналитические выражения и численные оценки. В частности, напряжение начала миграции задается формулой [53]:

$$\tau_{c1} \approx \frac{D\omega b}{2a} \ln \frac{2a}{b}, \quad (14)$$

где b – параметр кристаллической решетки. Как отмечено в обзоре [7] по механическим свойствам нанокристаллических металлов, величины напряжения, задаваемого формулой (14), близки к экспериментально полученным величинам предела пластичности для широкого круга нанокристаллических металлов с типичными размерами зерен от 10 до 30 нм и углами наклона мигрирующих границ зерен от 5° до 30° .

Также, представления дисклинационной модели [53] были использованы в работе [55] для теоретического описания коллективной (одновременной) миграции двух противоположных границ зерна в нанокристаллической структуре. В статьях [54,56] были предложены теоретические модели миграции границ зерен вблизи вершин

трещин и влияния этого процесса на повышение вязкости разрушения нанокристаллических материалов.

Таким образом, стимулируемый напряжением рост зерен представляет собой особый микромеханизм пластической деформации, который реализуется в нанокристаллических материалах в широком диапазоне их структурных параметров. Напряжение течения, которое необходимо для реализации такого процесса роста зерен контролируется трансформациями дефектных структур (в частности, зарождением дисклиний) при миграции тройных стыков границ зерен.

6. Заключение

В поликристаллических и нанокристаллических материалах при термообработке и механическом деформировании часто наблюдается рост зерен - процесс, при котором средний размер зерна в монофазном материале или средний размер зерна матрицы композита увеличивается со временем. Этот процесс приводит к изменениям структуры и значимым образом влияет на механические и другие свойства материалов. Рост зерен в поликристаллах – традиционный предмет экспериментальных и теоретических исследований. Так, классические теории роста зерен в поликристаллах обычно оперируют с топологическими законами для ансамблей зерен и их трансформаций, а также определяют кривизну границ зерен как основную движущую силу для роста зерен. Миграция границ зерен, стимулируемая их кривизной (точнее говоря, уменьшением энергии границ зерен при уменьшении их кривизны), считается доминирующим микромеханизмом роста зерен в поликристаллах. В рамках классических теорий основной тормозящей силой для миграции границ зерен и, следовательно, роста зерен является ограниченная подвижность границ зерен. Статистические детерминистические и стохастические факторы используются соответственно в теориях среднего поля и стохастических теориях роста зерен в поликристаллах. В последние годы особое внимание уделяется влиянию тройных стыков (чья подвижность и энергетические параметры отличаются от таковых для границ зерен) на процесс роста зерен. В частности, результаты экспериментальных и теоретических исследований [50,51,53-59], а также компьютерного моделирования [52] показали, что тройные стыки обычно снижают скорость эволюции структуры поликристаллов в процессе роста зерен.

Нанокристаллические материалы содержат наноскопические зерна и наноскопические границы зерен, а также характеризуются высокими плотностями ансамблей границ зерен и их тройных стыков. Эти структурные особенности существенным образом влияют на рост зерен в таких материалах. Тормозящий эффект тройных стыков, формирование устойчивых конфигураций дефектов в наноскопических границах зерен, генерирование вакансий при слиянии границ зерен, а также химические неоднородности и наличие малых частиц второй фазы на границах зерен обуславливают силы, препятствующие росту зерен, и таким образом повышают структурную стабильность нанокристаллических материалов. Вместе с тем, наличие границ зерен и их тройных стыков, занимающих большую объемную долю нанокристаллического материала, существенно увеличивает среднюю плотность энергии (на единицу объема) такого материала и, таким образом, повышает движущую силу для процесса роста зерен, по сравнению с обычными крупнозернистыми поликристаллами. Также, наряду с миграцией границ зерен (являющейся доминирующим микромеханизмом роста зерен в крупнозернистых поликристаллах), слияние зерен посредством ротаций кристаллической решетки в наноскопических зернах представляет собой эффективный альтернативный микромеханизм роста зерен в нанокристаллических материалах. Движущая сила для таких ротаций обусловлена зависимостью энергий границ зерен от параметров их разориентировок.

Таким образом, число движущих и тормозящих сил для процесса роста зерен в нанокристаллических материалах больше, а их величины в среднем выше, чем в случае крупнозернистых поликристаллов. Как следствие, баланс между движущими и тормозящими силами для роста зерен в нанокристаллических материалах существенно отличается от такового в случае крупнозернистых поликристаллов. Все эти факторы открывают широкие перспективы как для регулирования процесса роста наноскопических зерен, так и для контроля структурной стабильности нанокристаллических материалов.

Стимулируемый напряжением рост зерен представляет собой особый микромеханизм пластической деформации в нанокристаллических материалах. Такой рост зерен реализуется в нанокристаллических материалах в широком диапазоне их структурных параметров. Напряжение течения, которое необходимо для реализации стимулированного напряжением роста зерен контролируется трансформациями дефектных структур (в частности, зарождением дисклинаций) при миграции тройных стыков границ зерен.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов" и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-01-00225-а).

Литература

- [1] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Grain Boundaries in Crystalline Materials* (Oxford Science Publ., Oxford, 1996).
- [2] A.H. King // *Interf. Sci.*, **7** (1999) 251.
- [3] C.S. Pande, K.P. Cooper // *Progr. Mater. Sci.* **54** (2009) 689.
- [4] Р.В. Гольдштейн, Н.Ф. Морозов // *Физ. Мезомеханика* **10** (2007) 17.
- [5] I.A. Ovid'ko // *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 65.
- [6] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Progr. Mater. Sci.* **51** (2006) 427.
- [7] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma // *Acta Mater.* **55** (2007) 4041.
- [8] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // *УФН* **179** (2009) 337.
- [9] H.A. Padilla II, B.K. Boyce // *Exp. Mech.* **50** (2010) 5.
- [10] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [11] H.V. Atkinson // *Acta Metall.* **36** (1988) 469.
- [12] C.S. Pande, R.A. Masumura, In: *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications*, ed. by T. Tsakalakos, I.A. Ovid'ko, A.K. Vasudevan (Kluwer, Dordrecht, 2003), p. 169.
- [13] J.C.M. Li // *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 2958.
- [14] C.S. Nichols, C.M. Mansuri, S.J. Townsend, D.A. Smith // *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 1861.
- [15] D. Moldovan, D. Wolf, S.R. Phillpot // *Acta Mater.* **49** (2001) 3521.
- [16] A.J. Haslam, D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter // *Acta Mater.* **51** (2003) 2097.
- [17] S.K. Kurtz, F.M.A. Carpay // *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 5725.
- [18] J.E. Burke, D. Turnbull // *Progr. Metal Phys.* **3** (1952) 220.
- [19] C.S. Smith // *Transactions AIME* **175** (1948) 15.
- [20] C.S. Smith // *Acta Metall.* **1** (1953) 295.
- [21] C.S. Smith // *Metall. Rev.* **9** (1964) 1.
- [22] W.W. Mullins // *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 900.
- [23] M. Hillert // *Acta Metall.* **13** (1965) 227.
- [24] J.E. Moral, M.F. Ashby // *Acta Metall.* **22** (1974) 567.

- [25] P. Feltham // *Acta Metall.* **5** (1957) 97.
- [26] N.P. Louat // *Acta Metall.* **22** (1974) 721.
- [27] W.W. Mullins // *Acta Mater.* **46** (1998) 6219.
- [28] O. Hunderi, N. Ryum // *J. Mater. Sci.* **5** (1980) 1104.
- [29] F.N. Rhines, K.R. Craig // *Metall. Trans. A* **5** (1974) 413.
- [30] R.D. Doherty // *Metall. Trans. A* **6** (1975) 588.
- [31] I.W. Chen // *Acta Metall.* **35** (1987) 1723.
- [32] C.S. Pande // *Acta Metall.* **35** (1987) 2671.
- [33] C.S. Pande, E. Dantsker // *Acta Metall.* **38** (1990) 945.
- [34] C.S. Pande, E. Dantsker // *Acta Metall.* **39** (1991) 1359.
- [35] C.S. Pande, E. Dantsker // *Acta Metall. Mater.* **42** (1994) 2899.
- [36] C.S. Pande, A.K. Rajagopal // *Acta Mater.* **49** (2001) 1805.
- [37] C.S. Pande, R.A. Masumura, S.P. Marsh // *Phil. Mag. A* **81** (2001) 1229.
- [38] C.E. Krill III, L. Helfen, D. Michels, N. Natter, A. Fitch, O. Masson, R. Birringer // *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 842.
- [39] D. Farkas, S. Mohanty, J. Monk // *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 165502.
- [40] F. Zhou, J. Lee, S. Dallek, E.J. Lavernia // *J. Mater. Res.* **16** (2001) 3451.
- [41] F. Zhou, J. Lee, E.J. Lavernia // *Scr. Mater.* **44** (2001) 2013.
- [42] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, chapter 9. (Elsevier Science Inc., Tarrytown, NY, 1996), p. 281.
- [43] L. Shaw, H. Luo, J. Villegas, D. Miracle // *Acta Mater.* **51** (2003) 2647.
- [44] A. Michels, C.E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, D.T. Wu // *Acta Mater.* **47** (1999) 2143.
- [45] D.S. Gianola, B.G. Mendis, X.M. Cheng, K. Hemker // *Mater. Sci. Eng. A* **483-484** (2008) 637.
- [46] Z. Gao, B. Fultz // *Nanostruct. Mater.* **2** (1993) 231.
- [47] Z. Gao, B. Fultz // *Nanostruct. Mater.* **4** (1994) 939.
- [48] H.I. Hofler, R.S. Averback // *Scr. Metall. Mater.* **24** (1990) 2401.
- [49] S. Okuda, M. Kobiyama, T. Inami, S. Takamura // *Scr. Mater.* **44** (2001) 2009.
- [50] A.V. Galina, V.Y. Fradkov, L.S. Shvindlerman // *Phys. Met. Metall.* **63** (1987) 1220.
- [51] U. Czubyko, V.G. Sursaeva, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman // *Acta Mater.* **46** (1998) 5863.
- [52] M. Upmanyu, D.J. Srolovitz, L.S. Shvindlerman, G. Gottstein // *Acta Mater.* **50** (2002) 1405.
- [53] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 251916.
- [54] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Acta Mater.* **56** (2008) 2718.
- [55] M.Yu Gutkin, K.N. Mikaelyan, I.A. Ovid'ko // *Scr. Mater.* **58** (2008) 850.
- [56] Н.Ф. Морозов, И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман // *Доклады АН* **419** (2008) 184.
- [57] E. Rabkin // *Interface Sci.* **1** (1999) 297.
- [58] G. Gottstein, A.H. King, L.S. Shvindlerman // *Acta Mater.* **48** (2000) 397.
- [59] C.S. Pande, R.A. Masumura // *Mater. Sci. Eng. A* **409** (2005) 125.
- [60] Y. Estrin, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman // *Scr. Mater.* **41** (1999) 385.
- [61] Y. Estrin, E. Rabkin, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman // *Scr. Mater.* **43** (2000) 141.
- [62] I.A. Ovid'ko, C.S. Pande, R.A. Masumura, In: *Handbook on Nanomaterials*, ed. by Y.G. Gogotsi (CRC Press, Florida, 2006), p. 531.
- [63] L. Lu, N.R. Tao, L.B. Wang, B.Z. Ding, L. Lu // *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 6408.
- [64] K.E. Harris, V.V. Singh, A.H. King // *Acta Mater.* **46** (1998) 2623.
- [65] D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot // *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 206101.
- [66] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Acta Mater.* **51** (2003) 4059.

- [67] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, *Plastic Deformation in Nanocrystalline Materials* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2004).
- [68] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Scr. Mater.* **59** (2008) 119.
- [69] M. Ke, W.W. Milligan, S.A. Hackney, J.E. Carsley, E.C. Aifantis // *Nanostruct. Mater.* **5** (1995) 689.
- [70] A.K. Mukherjee // *Mater. Sci. Eng. A* **322** (2002) 1.
- [71] Zh. Shan, E.A. Stach, J.M.K. Wiezorek, J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, S.X. Mao // *Science* **305** (2004) 654.
- [72] Y.B. Wang, B.Q. Li, M.L. Sui, S.X. Mao // *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 011903.
- [73] I. Zizak, N. Darowski, S. Klaumuenzer, G. Schumacher, J.W. Gerlach, W. Assmann // *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 065503.
- [74] Y.R. Abe, W.L. Johnson // *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 513.
- [75] Y.R. Abe, J.C. Holzer, W.L. Johnson // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **238** (1992) 721.
- [76] J. Weissmuller // *Nanostruct. Mater.* **3** (1993) 261.
- [77] J. Weissmuller // *J. Mater. Res.* **9** (1994) 4.
- [78] C.D. Terwilliger, Y.M. Chiang // *Acta Mater.* **43** (1995) 319.
- [79] B. Farber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, R. Kirchheim // *Acta Mater.* **48** (2000) 789.
- [80] K.W. Liu, F. Mucklich // *Acta Mater.* **49** (2001) 395.
- [81] R. Kirchheim // *Acta Mater.* **50** (2002) 413.
- [82] E. Liu, R. Kirchheim // *Scr. Mater.* **51** (2004) 521.
- [83] M. Jin, A.M. Minor, E.A. Stach, J.W. Morris Jr. // *Acta Mater.* **52** (2004) 5381.
- [84] W.A. Soer, J.Th.M. De Hosson, A.M. Minor, J.W. Morris Jr., E.A. Stach // *Acta Mater.* **52** (2004) 5783.
- [85] M. Jin, A.M. Minor, J.W. Morris Jr. // *Thin Solid Films* **515** (2007) 3202.
- [86] K. Zhang, J.R. Weertman, J.A. Eastman // *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5197.
- [87] K. Zhang, J.R. Weertman, J.A. Eastman // *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 061921.
- [88] P.L. Gai, K. Zhang, J. Weertman // *Scr. Mater.* **56** (2007) 25.
- [89] X.Z. Liao, A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev, H. Gao, X. Li, A.K. Mukherjee, J.F. Bingert, Y.T. Zhu // *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 021909.
- [90] D. Pan, T.G. Nieh, M.W. Chen // *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 161922.
- [91] D. Pan, S. Kuwano, T. Fujita, M.W. Chen // *Nano Letters* **7** (2007) 2108.
- [92] D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, K.J. Hemker // *Acta Mater.* **54** (2006) 2253.
- [93] D.S. Gianola, D.H. Warner, J.F. Molinari, K.J. Hemker // *Scr. Mater.* **55** (2006) 649.
- [94] G.J. Fan, L.F. Fu, D.C. Qiao, H. Choo, P.K. Liaw, N.D. Browning // *Scr. Mater.* **54** (2006) 2137.
- [95] G.J. Fan, L.F. Fu, H. Choo, P.K. Liaw, N.D. Browning // *Acta Mater.* **54** (2006) 4781.
- [96] G.J. Fan, Y.D. Wang, L.F. Fu, H. Choo, P.K. Liaw, Y. Ren, N.D. Browning // *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 171914.
- [97] G.J. Fan, L.F. Fu, Y.D. Wang, Y. Ren, H. Choo, P.K. Liaw, G.Y. Wang, N.D. Browning // *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 101918.
- [98] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R.-J. Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka // *Acta Mater.* **54** (2006) 255.
- [99] A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet // *Acta Mater.* **50** (2002) 3927.
- [100] J. Schiøtz // *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** (2004) 975.
- [101] D. Farkas, A. Frøseth, H. Van Swygenhoven // *Scr. Mater.* **55** (2006) 695.
- [102] J. Monk, D. Farkas // *Phys. Rev. B* **75** (2007) 045414.
- [103] F. Sansoz, V. Dupont // *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 111901.
- [104] F. Sansoz, J.F. Molinari // *Thin Solid Films* **515** (2007) 3158.
- [105] T. Shimokawa, A. Nakatani, H. Kitagawa // *Phys. Rev. B* **71** (2005) 224110.

- [106] A.J. Haslam, D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter // *Acta Mater.* **51** (2003) 2097.
- [107] S.V. Bobylev, M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Acta Mater.* **52** (2004) 3793.
- [108] С.В. Бобылев, М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // *ФТТ* **46** (2004) 1986.
- [109] J.C.M. Li // *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 215506.