



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 2, 2019

PNRPU MECHANICS BULLETIN

<http://vestnik.pstu.ru/mechanics/about/inf/>



DOI: 10.15593/perm.mech/2019.2.06

УДК 539.3

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОМАТЕРИАЛАХ, ДЕФОРМИРУЕМЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Л.С. Васильев, С.Л. Ломаев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 20 ноября 2018 г.

Принята: 20 июня 2019 г.

Опубликована: 28 июня 2019 г.

Ключевые слова:

наноматериалы, избыточный объем дефектов кристаллической решетки, влияние давления на пластичность и разрушение, континуальные модели сплавов.

АННОТАЦИЯ

Дан сравнительный анализ основных методов исследования структурно-фазовых превращений, протекающих в наноструктурах металлов и сплавов в процессе пластического деформирования под давлением. Показано, что адекватное описание изменений в структуре гидростатически сжатых материалов при деформировании невозможно без использования континуальных моделей линейных, планарных и точечных дефектов, составляющих основу любой наноструктуры.

В рамках теории необратимых деформаций, основанной на континуальной модели Дебая и приближении Грюнаизена, исследованы объемные свойства дислокаций, их скоплений и межкристаллитных границ. Показано, что дислокации должны иметь избыточный объем, величина которого определяется асимметрией потенциалов напряжений в местах взаимодействия по отношению к растяжению и сжатию материала. Приведены данные, свидетельствующие о значительном влиянии избыточного объема на скорость процессов диффузионного массопереноса вдоль дислокационных линий. Показано также, что избыточный объем дислокационных скоплений существенно зависит не только от объемных свойств индивидуальных дислокаций, но и от структуры скоплений.

Полученные результаты применяются к анализу проблем, возникающих при исследовании эффектов увеличения пластичности материалов под давлением. Показано, что сжимающее давление может способствовать увеличению скорости процессов релаксации внутренних напряжений и подавлять процессы концентрации напряжений в местах зарождения очагов разрушения материалов. Однако оно не препятствует процессам развития дефектов сплошности, и при достаточно низких температурах условия гидростатического сжатия могут приводить к ускорению процессов порообразования.

Рассмотрены методы описания деформационного взаимодействия точечных дефектов в химически неоднородных материалах. Дается анализ недостатков существующих микроскопических и континуальных теорий, применяемых к описанию объемных свойств точечных дефектов в неоднородных средах, соответствующих наноструктурам металлов и сплавов. Предложены модели, описывающие нелокальное деформационное взаимодействие точечных дефектов в континуальных средах с любыми свойствами анизотропии.

© ПНИПУ

© Васильев Леонид Сергеевич – д.ф.-м.н., доц., в.н.с., e-mail: VasilyevLS@yandex.ru,
Ломаев Степан Леонидович – к.ф.-м.н., с.н.с. e-mail: lomayevst@yandex.ru,

Leonid S. Vasil'ev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Leading Researcher, e-mail: VasilyevLS@yandex.ru,
Stepan L. Lomaev – CSc in Physical and Mathematical Sciences, Senior Research,
e-mail: lomayevst@yandex.ru,



Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

RESEARCH METHODS OF STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN NANOMATERIALS DEFORMED UNDER PRESSURE

L.S. Vasil'ev, S.L. Lomaev

Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 20 November 2018
Accepted: 20 June 2019
Published: 28 June 2019

Keywords:

nanomaterials, excess volume of defects of a crystal lattice, influence of pressure upon plasticity and destruction, continual models of alloys.

ABSTRACT

The comparative analysis is given on the main research methods of the structural and phase transformations proceeding in nanostructures of metals and alloys during plastic deformation under pressure. It is shown that an adequate description of changes in structure of compressed materials under deformation is impossible without the use of continual models of the linear, planar and dot defects making a basis of any nanostructure.

Within the theory of irreversible deformations based on the continual model of Debye and Grynayzen's approach volume properties of dislocations, their congestions and intercrystalline borders are investigated. It is shown that dislocations have to have the excess volume which size is defined by the asymmetry of potentials of interatomic interactions in relation to stretching and compression of materials.

The data confirming a considerable influence of an excess volume on the speed of processes of a diffusive mass transfer along dislocation lines are provided. Also it is shown that the excess volume of dislocation congestions significantly depends not only on volume properties of individual dislocations but also on a structure of congestions. The received results are applied to the analysis of the problems arising at a research of effects of increase in plasticity of materials under pressure. It is shown that the squeezing pressure can promote increase in speed of processes of a relaxation of internal tension and suppress processes of concentration of tension in places of origin of the centers of destruction of materials. However, it does not interfere with developments of a lack of adhesion, and at rather low temperatures a condition of hydrostatic compression can lead to acceleration of processes of cavitation.

The methods describing the deformation interaction of dot defects in chemically non-uniform materials are considered. The analysis is given regarding shortcomings of the existing microscopic and continual theories applied to the description of volume properties of dot defects in the non-uniform environments corresponding to nanostructures of metals and alloys. The models describe not local deformation interaction of dot defects in continual environments with any properties of anisotropy.

© PNRPU

Введение

В последнее время значительное внимание исследователей привлекают наноструктурированные материалы, получаемые на основе металлов и сплавов методами интенсивного пластического деформирования под давлением [1]. В результате такой обработки в материалах протекают различного рода структурно-фазовые превращения, приводящие к образованию наноструктуры [1, 2]. При этом исходные материалы испытывают без разрушения экстремально высокие степени деформации, намного превышающие единицу.

С позиций макроскопической теории такое поведение материалов, как правило, объясняется тем, что сжимающее давление препятствует раскрытию микротрещин [3]. Однако этот подход следует признать односторонним, поскольку он не охватывает всей совокупности структурно-фазовых превращений, протекающих в наноматериалах при пластическом деформировании. Такие превращения могут оказывать существенное влияние не только на торможение механизмов разрушения материалов, но и на реализацию различных механизмов деформирования.

В связи с этим отметим, что при пластическом деформировании материалов всегда существует конкуренция между процессами накопления внутренних напряжений, определяющими кинетику разрушения, и процессами релаксации этих напряжений, влияющими на скорость и механизмы пластического деформирования. Если скорость релаксации внутренних напряжений в каких-либо точках материала окажется ниже скорости концентрации напряжений, произойдет разрушение материала в этих точках. В противном случае материал может быть деформирован на любую степень деформации. Таким образом, при исследовании поведения наноматериалов при пластическом деформировании следует принимать во внимание, что наложение давления на процессы деформирования может влиять не только на поведение микротрещин в поле механических напряжений, но и воздействовать на микроскопические механизмы релаксации внутренних напряжений, связанные с возможными процессами структурно-фазовых превращений.

Известно, что наноструктуры материалов представляют собой достаточно плотную и разветвленную систему взаимодействующих дефектов кристаллической решетки [1, 4]. Это означает, что любые структурно-

фазовые превращения в наноматериалах определяются соответствующими изменениями в структуре их дефектов. Таким образом, влияние давления на процессы структурно-фазовых превращений, протекающие в наноструктурах при пластическом деформировании, должно проявляться через объемные свойства дефектов кристаллической решетки.

Любое преобразование структуры вещества под действием внешних напряжений σ можно рассматривать как релаксационный процесс, адаптирующий структуру системы к условиям деформирования, направленный на понижение термодинамического потенциала Гиббса G в этих условиях. Из термодинамики известно, что влияние давления p на какие-либо процессы тесно связано с объемными изменениями δV в этих процессах. Дополнительным термодинамическим стимулом, управляющим релаксационными процессами при наложении давления, становится изменение потенциала Гиббса, определяемое объемным эффектом превращения: $\delta G = p\delta V$.

Термодинамическое описание процессов деформирования твердых тел во многом использует континуальные представления о строении вещества [5]. Однако для детального исследования структурных изменений в системах с дефектами кристаллической решетки необходимо учитывать особенности атомного строения материалов. В этих условиях возникает необходимость в разработке математических моделей, учитывающих наиболее важные микроскопические свойства дефектной подсистемы при сохранении общего макроскопического подхода к описанию процессов развития наноструктуры при пластическом деформировании материалов. В частности, эти модели должны адекватно учитывать влияние внешнего давления на поведение дефектов кристаллической решетки и описывать необратимые (неупругие) деформации, определяющие атомную структуру дефектов.

Цель работы состоит в описании методов исследования структурно-фазовых превращений в наноматериалах в рамках континуальной теории необратимых деформаций и анализе механизмов влияния давления на процессы формирования и разрушения наноструктуры при пластическом деформировании металлов и сплавов.

1. Континуальные модели материалов с дислокациями

Пластичность металлов существенно определяется коллективным поведением основных носителей пластической деформации: дислокаций – линейных дефектов кристаллической решетки [3, 7, 8]. Основные механизмы разрушения кристаллов и свойства микротрещин также тесно связаны со свойствами дислокаций [3, 7–9]. Однако внешнее давление может влиять только на те процессы пластического деформирования, которые протекают с изменением объема материала. Следовательно,

исследование объемных эффектов, возникающих при интенсивном пластическом деформировании металлов и сплавов, удобно начать с анализа объемных свойств линейных дефектов

В общепринятой линейной теории деформаций вклад дислокаций в полное изменение объема материала равен нулю [7, 8]. Существуют два основных подхода к решению этой проблемы. Первый связан с формальным применением методов нелинейной теории упругости к анализу дислокационных полей дисторсии (см. например в [10]). Однако его следует признать неполным, поскольку дислокации вносят в материал не только обратимые, но и необратимые, т.е. неупругие деформации. Второй подход основан на прямых вычислениях объемов для ограниченных конфигураций одиночных дислокаций (например, дислокационных диполей) с использованием модельных представлений о потенциалах межатомных взаимодействий или первопринципных расчетов [11, 12]. Однако эти подходы сталкиваются со значительными трудностями при описании деформационных полей от скопления дислокаций одного знака.

Цель этой части работы состоит в описании объемно-зависимых свойств дислокаций и их скопления в рамках нелинейной теории необратимых деформаций, основанной на континуальной модели Дебая и приближении Грюнаузена [13] (см. также Приложение к этой статье).

Рассмотрим наиболее существенные особенности атомной структуры прямолинейных краевых дислокаций в простой кубической (ПК) решетке. В объеме ПК-решетки выберем произвольную плоскость из семейства $\{100\}$, делящую кристалл на две части. Зафиксируем форму каждой из частей и введем между ними лишнюю атомную полуплоскость, предварительно отключив все типы атомных взаимодействий. В результате получим новую кристаллическую решетку, структура которой представлена на рис. 1, *a* (ось z ортогональна плоскости рисунка) [6].

Новая структура отличается от начальной тем, что между смещенными со своих мест недеформированными частями кристалла, вдоль плоскости yOz (ее проекция на плоскость рисунка совпадает с линией yOA) образовалась зона необратимых изменений (деформаций) распределения атомов по узлам решетки. Заштрихованные окружности на рис. 1, *a* обозначают положения атомов, незаштрихованные – положения вакансий в узлах вновь образованной кристаллической решетки. Тонкие сплошные линии соответствуют атомным плоскостям, пунктирными линиями обозначены границы недеформированных элементарных ячеек.

Если в этой структуре включить межатомные взаимодействия, решетка испытает деформацию так, как это условно показано на рис. 1, *б*.

Свойства деформационных полей дислокации удобнее всего описывать в рамках приближения сплошной среды. Переход к континуальному приближению осуществим следующим способом.

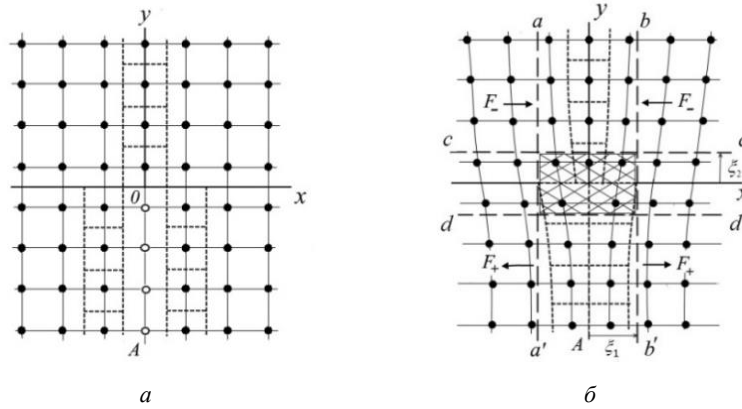


Рис. 1. Структура простой кубической решетки вокруг краевой прямолинейной дислокации: при отключении межатомных взаимодействий (а); при включенном межатомном взаимодействии (б)

Fig. 1. Structure of a simple cubic lattice around boundary rectilinear dislocation; at shutdown of interatomic interactions (a); at the included interatomic interaction (b)

Погрузим решеточную структуру, изображенную на рис. 1, а, в непрерывную недеформированную сплошную среду, обладающую упругими свойствами, тождественными макроскопическим упругим свойствам кристаллической решетки. Закрепим положения узлов решетки относительно точек этой среды с помощью соответствующей системы координат. После этого включим межатомные взаимодействия. В результате сплошная среда, находящаяся между узлами решетки, будет сдеформирована в соответствии с решеточной структурой, показанной на рис. 1, б. Далее будем отслеживать только деформации сплошной среды, которые дают полную информацию о положении узлов решетки в макроскопическом приближении.

Очевидно, что при таком способе перехода к континуальному приближению между точками сплошной среды до и после деформации всегда можно стандартными методами [14] установить достаточно гладкое взаимно-однозначное соответствие.

После деформирования размеры зоны необратимых деформаций могут измениться. В рамках континуального приближения эта зона ограничена плоскостями aa' и bb' . В области материала, заключенной между ними, $|x| \leq \xi_1$, решетка подвержена полным необратимым деформациям, величина которых определяется суммой начальных и релаксационных изменений атомной структуры. Эту область относят к структуре ядра краевой дислокации. Величину ξ_1 принято называть шириной ядра дислокации. В остальной части решетки $|x| \geq \xi_1$ предполагается, что деформирование происходит в упругой области. Предполагается, что здесь описание деформационных полей дислокации можно проводить в рамках линейной теории упругости [7, 8]. Это предположение согласуется со стандартными методами расчета упругопластических деформаций в теории пластичности [14]. При таком подходе описание нелинейных эффектов при деформировании переносится из

упругой области в область пластических деформаций. В этом приближении принимается, что основная часть избыточного объема должна быть сосредоточена непосредственно в ядре дислокации.

1.1. Механизм формирования избыточного объема у дислокаций

Механизм формирования избыточного объема у дислокаций тесно связан со свойствами симметрии потенциалов межатомных взаимодействий $U(r)$ относительно равновесного положения атомов в кристаллической решетке. На рис. 2, а сплошной кривой ABC схематически показана зависимость этих потенциалов от расстояния r между атомами [12]. Видно, что эта кривая несимметрична относительно положения равновесия атомов r_0 . При малых атомных смещениях u из положений равновесия зависимость $U(r)$ вблизи точки B можно приближенно аппроксимировать параболой ABC' (пунктирная кривая 2). Эта аппроксимация соответствует описанию деформационных полей решетки в рамках линейной теории деформаций. В этом приближении одинаковым по модулю значениям смещений атомов из положений равновесия u при сжатии или расширении решетки соответствуют одинаковые значения упругой энергии (см. рис. 2, а) и одинаковые по модулю силы межатомного взаимодействия (рис. 2, б):

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\text{grad}U(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Штрих над величиной U на рис. 2, б обозначает дифференцирование по переменной r , равной модулю вектора \mathbf{r} .

При больших деформациях решетки, возникающих в области ядра дислокации, любому фиксированному значению упругой энергии при сжатии или расширении на рис. 2, а уже не соответствуют одинаковые значения модулей упругих смещений: $|u_1| > |u_2|$. Одинаковым же по модулю значениям сил межатомного притяжения

или отталкивания $|\mathbf{F}_-| = |\mathbf{F}_+|$ (или $|U_-| = |U_+|$) на рис. 2, б в этом случае соответствуют различные значения модулей упругих смещений при сжатии или расширении решетки: $|u_-| < |u_+|$.

Рассмотрим значения сил, действующих на плоскостях aa' и bb' (см. рис. 1, б). В области $|x| \geq \xi_1$ дислокация создает распределение давления $p(x, y)$. В линейной теории прямолинейной краевой дислокаций Вольтерра [5]

$$p(x, y) \approx -K_0 \varepsilon_w(x, y), \quad (2)$$

где

$$\varepsilon_w(x, y) = \frac{\mu_0 b(1+\nu)}{3\pi K_0(1-\nu)} \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (3)$$

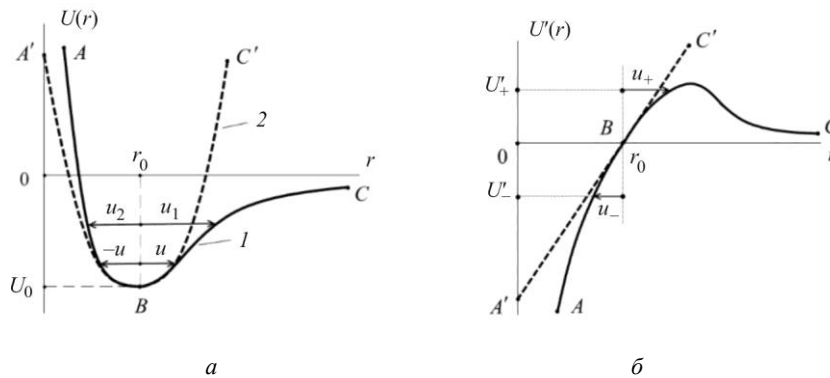


Рис. 2. Схематическая форма зависимости потенциалов (а) и сил межатомного взаимодействия (б) от расстояния r между атомами

Fig. 2. A schematic form of dependence of potentials (a) and forces of interatomic interaction (b) on r distance between atoms

Рассмотрим на плоскости bb' две произвольные точки (ξ_1, y) и $(\xi_1, -y)$, симметричные относительно оси скольжения дислокации $(z, 0, x)$. В этих точках со стороны упругой области на ядро дислокации действуют силы $\mathbf{F}_- = \mathbf{F}(\xi_1, y)$ и $\mathbf{F}_+ = \mathbf{F}(\xi_1, -y)$ соответственно (см. рис. 1, б). Из выражений (1), (2) следует, что функции $\varepsilon_v(\xi_1, y)$ и $p(\xi_1, y)$ антисимметричны относительно переменной y . Это означает, что во всех симметричных относительно оси Ox точках плоскости bb' выполняется соотношение $|\mathbf{F}_-| = |\mathbf{F}_+|$. В силу непрерывности силовых полей в материале эти же соотношения должны выполняться на этой плоскости и со стороны области ядра дислокации, где деформационные поля должны подчиняться нелинейным соотношениям. Однако в области больших деформаций одинаковым по модулю силам притяжения и отталкивания соответствуют разные смещения атомов из положений равновесия (см. рис. 2, б). Отсюда следует, что уменьшение объема решетки при сжатии материала в области ядра дислокации при $y > 0$ должно быть меньше увеличения объема при растяжении в области значений $y < 0$. Таким

образом, краевая дислокация всегда вносит положительный вклад в избыточный объем материала, и этот вклад может быть определен только в рамках нелинейной теории деформаций.

Асимметрия поведения материалов по отношению к сжатию и растяжению проявляется и в нелинейной зависимости давления p от необратимой дилатации ε , полученной в рамках континуального приближения (см. Приложение):

$$\mathbf{F}(\xi_1, y) \approx -\text{Sign}(x) \mathbf{e}_x p(\pm \xi_1, y). \quad (4)$$

Здесь \mathbf{e}_x – единичный вектор в направлении оси Ox , положительный знак давления означает сжатие, а отрицательный – расширение решетки.

$$p(\varepsilon) = \frac{K_0}{2\gamma+1} \left\{ (1-\varepsilon)^{2\gamma+1} - 1 \right\}. \quad (5)$$

Здесь γ – постоянная Грюнаизена. Из формулы (5) следует, что условие антисимметрии по давлению в зоне необратимых деформаций $p(y) = -p(-y)$ не выполняется при нулевом избыточном объеме, который соответствует равенству $\varepsilon(y) = -\varepsilon(-y)$.

Выражения (2)–(4) дают условие механического равновесия сил на границе зоны необратимых деформаций на плоскостях aa' и bb' . Для неограниченной среды его можно записать в виде соотношения

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(\pm \xi_1, y) dy = 0, \quad (6)$$

которое означает равенство нулю полной силы, действующей на каждую из плоскостей aa' и bb' со стороны упругой области $|x| \geq \xi_1$.

1.2. Нелинейная теория избыточного объема дислокаций

При микроскопическом подходе к исследованию свойств материалов, как правило, используются модельные потенциалы, асимметрия которых заметно проявляется лишь в нелинейной области зависимости механических напряжений от деформаций. Поэтому рассмотрим методы расчета избыточного объема дислокаций в рамках нелинейной теории необратимых деформаций.

Несмотря на то, что анализ поведения потенциалов межатомных взаимодействий доказывает существование избыточного объема у краевых дислокаций, их прямое использование для расчетов этой величины нецелесообразно. Во-первых, истинные значения потенциалов во многих случаях недостаточно хорошо известны и их использование возможно только при численных расчетах. Во-вторых, для каждого вида материала эти потенциалы уникальны, следовательно, с их помощью не всегда возможно получить результаты общего характера. В-третьих, поля напряжений дислокаций и их скоплений носят далекодействующий характер и существенно зависят от граничных условий [5, 8]. Это означает, что для численного расчета таких полей необходимо выбирать расчетные ячейки со слишком большим количеством атомов, сравнимым с количеством атомов в кристаллитах поликристаллов. В этом случае количество времени, необходимое для проведения вычислений, становится практически неприемлемым.

Отметим, что учет всех особенностей условий равновесия на внешней границе возможен только при макроскопическом описании наноматериалов в рамках механики сплошных сред.

В связи с этим обратим внимание на то, что выражение (6) является единственным граничным условием, определяющим напряженное состояние в области $|x| \leq \xi_1$. Оно накладывает ограничения на отдельные компоненты тензора напряжений, связанные с давлением. С другой стороны, избыточный объем дислокации должен определяться полем дилатации в области ядра. Следовательно, для расчета величины избыточного объема необходимо найти нелинейную связь поля дилатации с распределением давления. Очевидно, что нелинейная теория упругости для этих целей неприменима, поскольку в области $|x| \leq \xi_1$ деформации неупругие. Один из возможных вариантов решения этой проблемы предложен в работе [13], где достаточно общее соотно-

шение, связывающее давление p и поле дилатации ε произвольного происхождения, получено в рамках теории Дебая и многопараметрическом приближении Грюнайзена. Формула (5) дает более простое приближение, в котором используется только одна постоянная Грюнайзена. В интервале значений $\varepsilon \approx (0..0,2)$ с точностью $\delta \approx 1\%$ для большинства металлов зависимость (5) можно представить в виде полинома:

$$p(\varepsilon) \approx -K_0 \{ \varepsilon - \gamma \varepsilon^2 \}. \quad (7)$$

Для расчета величины избыточного объема необходимо также иметь возможность описывать структуру ядра краевых дислокаций. Основные модели дислокаций в современной теории имеют ядра, объем которых равен нулю [7, 8]. Такие ядра далее будем называть сингулярными. Например, ядро дислокации Вольтерра на плоскости ортогональной линии дислокации сосредоточено в одной точке. Это приводит к расходимости выражения (3) в начале координат. Более реалистичное описание структуры ядра дает модель Пайерлса-Набарро. В этой модели удается избавиться от указанной расходимости и получить достаточно простое описание деформационных полей дислокаций [7].

Суть модели Пайерлса-Набарро состоит в том, что структура ядра прямолинейной краевой дислокации с вектором Бюргерса b вдоль оси x моделируется плоским скоплением элементарных дислокаций, расположенных в плоскости скольжения и обладающих бесконечно малым вектором Бюргерса:

$$db(x, y) = b \rho_{PN}(x) \delta(y) dx, \quad (8)$$

где

$$\rho_{PN}(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\xi_{PN}}{x^2 + \xi_{PN}^2} \quad (9)$$

– линейная плотность распределения элементарных дислокаций, параллельных оси z в плоскости (x, z) системы координат (x, y, z) ; ξ_{PN} – полуширина дислокации Пайерлса-Набарро. Присутствие дельта-функции Дирака $\delta(y)$ в выражении (8) означает, что ядро дислокации Пайерлса-Набарро локализовано в плоскости (x, z) и также является сингулярным. Тем не менее при описании структуры ядра реальных дислокаций модель Пайерлса-Набарро можно принять в качестве первого приближения.

Упругое поле дилатации, создаваемое дислокацией Пайерлса-Набарро, равно сумме вкладов от элементарных дислокаций Вольтерра:

$$\varepsilon_{PN}(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_w(x - x', y) \rho_{PN}(x') dx'. \quad (10)$$

Оно антисимметрично по переменной y , поэтому дислокация Пайерлса-Набарро также не дает вклада в полное изменение объема материала. Следовательно,

для выполнения поставленной выше задачи необходимо внести в модель (10) дополнительные изменения, связанные с неупругостью деформаций в ядре дислокации. Поскольку свойства дислокации с ядром (9) полностью определяются свойствами входящих в нее элементарных дислокаций, эти изменения должны быть связаны с введением избыточного объема в структуру ядер элементарных дислокаций.

Наиболее просто этому требованию можно удовлетворить, положив, что поле дилатации элементарной краевой дислокации описывается выражением

$$d\varepsilon_d(x-x', y) = \{v_0\delta(x-x')\delta(y) + \varepsilon_w(x-x', y)\} \rho_{PN}(x') dx'. \quad (11)$$

Здесь $\delta(x-x')$ – дельта-функция Дирака, отмечающая положение элементарной дислокации в точке x' оси Ox ; дельта-функция Дирака $\delta(y)$ указывает на то, что ядра элементарных дислокаций локализованы в точке $(x', 0)$ плоскости (x, z) ; v_0 – постоянная величина, подлежащая определению.

Вид первого слагаемого в выражении (11) физически можно обосновать тем, что избыточный объем элементарной дислокации, находящейся в точке $(x', 0)$, должен быть локализован в ее ядре. Поскольку элементарная дислокация имеет бесконечно малый вектор Бюргерса, ее ядро также должно иметь бесконечно малые размеры в плоскости (x, y) . Это свойство элементарной дислокации обеспечивается произведением дельта-функций $\delta(x-x')\delta(y)$. Второе слагаемое в выражении (11) заимствовано из первоначальной модели Пайерлса-Набарро (8)–(10).

С математической точки зрения наличие $\delta(y)$ в выражении (11) затрудняет использование соотношений (6), (7), поскольку операция возведения в степень для дельта-функций не определена [15]. Это обстоятельство указывает на еще один недостаток модели Пайерлса-Набарро: она неприменима в рамках нелинейной теории деформаций из-за нереалистичной структуры ядра дислокации. Действительно, из метода построения краевой дислокации, показанного на рис. 1, видно, что ядро дислокации должно занимать область пространства, имеющую конечные размеры не только вдоль оси Ox , но и вдоль оси Oy (заштрихованная область на рис. 1, б). Распределение элементарных дислокаций для такого ядра следует представлять в 2-мерном виде:

$$\rho(x, y) = \rho_1(x)\rho_2(y), \quad (12)$$

$$\rho_i(x_i) = \frac{\xi_i}{\pi(x_i^2 + \xi_i^2)}, \quad (i = 1, 2); \quad x_1 = x, \quad x_2 = y. \quad (13)$$

Здесь плотности $\rho_1(x)$ и $\rho_2(y)$ описывают распределения элементарных дислокаций в ядре вдоль осей Ox и Oy с соответствующими полуширинами ядра ξ_1 и ξ_2 (см.

рис. 1, б). Плотность $\rho_2(y)$ при малых значениях параметра $1 \gg \xi_2 \geq 0$ хорошо аппроксимирует дельта-функцию $\delta(y)$ [14], и при значениях $\xi_2 \rightarrow 0$ $\rho_2(y) \rightarrow \delta(y)$. Модели Пайерлса-Набарро в этом случае будут соответствовать значения $\xi_1 = \xi_{PN}$ и $\xi_2 = 0$. Реальные же значения параметров ξ_1 и ξ_2 для дислокаций следует определять из сравнения результатов вычислений с соответствующими экспериментальными данными (см. ниже). Распределение (12) приводит к следующему выражению для поля дилатации краевой дислокации:

$$\varepsilon_d(x, y) = v_0\rho(x, y) + \eta(x, y, \xi_1, \xi_2), \quad (14)$$

$$\eta(x, y, \xi_1, \xi_2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_w(x-x', y-y') \rho(x', y') dx' dy'. \quad (15)$$

Интеграл в выражении (15) существует, его всегда можно представить в виде элементарных функций. При $\xi_1 \rightarrow \xi_{PN}$ и $\xi_2 \rightarrow 0$ он сходится к выражению (10).

Значение параметра v_0 в формулах (11), (14) можно найти с помощью выражения (7) и условия (6). Предварительно введем полную дилатацию гидростатически сжатого материала с дислокацией: $\varepsilon(x, y) = \varepsilon_d(x, y) + \varepsilon_{ex}$, где ε_{ex} – дилатация, задаваемая внешним давлением p_{ex} . Подставив выражение $\varepsilon(x, y)$ в формулы (6), (7), получим уравнение, определяющее возможные значения v_0 :

$$\frac{v_0(1-2\gamma\varepsilon_{ex})}{2\pi\xi_1} - \gamma \left\{ \frac{v_0^2}{8\pi^3\xi_1^2\xi_2} + \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2(\xi_1, y, \xi_1, \xi_2) dy \right\} = 0. \quad (16)$$

Его решение удобно представить в виде

$$v_0 = \frac{2\pi^2\xi_1\xi_2(1-2\gamma\varepsilon_{ex})}{\gamma} \times \left\{ 1 - \left(1 - \frac{2\gamma^2}{\pi\xi_2(1-2\gamma\varepsilon_{ex})^2} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2(\xi_1, y, \xi_1, \xi_2) dy \right)^{1/2} \right\}. \quad (17)$$

Анализ этого решения показывает, что требование существования свободного объема у краевых дислокаций несовместимо с предположением о сингулярной структуре их ядра. Действительно, из теории Пайерлса-Набарро известно, что для дислокаций всегда выполняется условие $\xi_1 > 0$. Но в этом случае из формулы (17) следует, что и ξ_2 также должно быть больше нуля, поскольку при $\xi_2 \rightarrow 0$ выражение под знаком радикала в формуле (17) становится отрицательным. Таким образом, все известные модели дислокаций, имеющих сингулярные ядра, не удовлетворяют соотношению (17).

Минимальное значение величины ξ_2 , допускаемое этим соотношением, определяется требованием обращения в нуль выражения под знаком квадратного корня:

$$\xi_0 = \frac{2\gamma^2}{\pi(1-2\gamma\varepsilon_{ex})^2} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2(\xi_1, y, \xi_1, \xi_0) dy. \quad (18)$$

Величина ξ_0 определяет границу значений параметра v_0 , соответствующую максимально возможным величинам растягивающего давления в ядре дислокации, задаваемого уравнением (20) при подстановке $\xi_2 = \xi_0$:

$$v_{0,0} = \frac{2\pi^2 \xi_1 \xi_0 (1-2\gamma\varepsilon_{ex})}{\gamma}. \quad (19)$$

Одна из особенностей выражения (17) состоит в том, что его можно применить в тех случаях, когда дислокации имеют анизотропную структуру ядра, характеризующегося разными параметрами полуширины по вертикали и по горизонтали: $\xi_1 \neq \xi_2$. Однако при описании деформационных полей дислокации в рамках изотропного континуума в формулах (12)–(19) следует положить $\xi_1 = \xi_2 = \xi_D$, полагая величину ξ_D новым неизвестным параметром.

1.3. Избыточный объем и процессы самодиффузии по дислокационным линиям. Экспериментальное определение параметров дислокационной модели

Оценку значений параметра ξ_D можно получить из анализа экспериментальных данных для определенного круга физических процессов, связанных с участием дислокаций. Например, для Ag это можно сделать, используя данные о коэффициентах диффузионного массопереноса вдоль дислокационных линий.

Известно, что зависимость коэффициентов самодиффузии в объеме материала от абсолютной температуры T определяется соотношением [16–18]

$$D(p, T) = D_0 \exp\left\{\frac{W}{kT}\right\}. \quad (20)$$

Здесь W – энергия активации самодиффузии; k – постоянная Больцмана. Энергия активации W зависит от давления:

$$W(p) = W_v + pV_a(p), \quad (21)$$

где W_v – энергия активации объемной диффузии при давлении $p = 0$; $V_a(p)$ – активационный объем при давлении p :

$$V_a(p) = V_{a,0} / (1 - \varepsilon(p)). \quad (22)$$

Здесь $V_{a,0}$ – активационный объем недеформированной среды; $\varepsilon(p)$ – поле дилатации, зависимость которого от давления определяется по формуле (5).

Исходя из выражений (20)–(22), процесс самодиффузии вдоль дислокационной линии можно интерпретировать как процесс объемной диффузии с учетом дав-

ления p , создаваемого дислокацией вдоль своего ядра. В этом случае величину $W(p)$ в формуле (21) следует считать равной энергии активации диффузии по ядру дислокации: $W_D = W(p)$.

Известно также, что напряженное состояние материала в области ядра краевой дислокации может привести к существенному изменению коэффициентов самодиффузии. К примеру, в работе [17] приведены данные, показывающие, что величина энергии активации самодиффузии по дислокациям в Ag может изменяться в интервале $W_D \approx (1/3 - 1/2)W_v$. При этом предполагалось, что процесс диффузии осуществляется по объему ядра, имеющего форму цилиндра с образующими параллельными линии дислокации. В представленной выше модели этот цилиндр имеет эффективный радиус порядка полуширины ξ_D .

В реальности процесс самодиффузии протекает не только по ядру дислокации, но и по его ближайшей окрестности. Это означает, что коэффициент диффузии по дислокационной трубке носит эффективный характер, суммируя все объемные эффекты, вызванные дислокацией. При расчете коэффициента диффузии это можно учесть, равномерно распределив весь избыточный объем v_0 по ядру дислокации. Необходимо также принять во внимание, что локальные объемные изменения материала, вызываемые дислокацией, определяются суммарным действием обратимых и необратимых деформаций. Это приводит к тому, что наиболее интенсивно диффузионные процессы протекают не по всему ядру дислокации, а лишь по его части, подвергнутой суммарному растяжению за счет упругой и неупругой дилатации. В соответствии с этим среднее значение полной дисторсии в области максимального растяжения ядра дислокации определим выражением

$$\varepsilon_c(\xi) = \varepsilon_0(\xi) + \eta(\xi, -\xi, \xi, \xi). \quad (23)$$

Здесь первое слагаемое определяет вклад избыточного объема в объемную деформацию ядра:

$$\varepsilon_0(\xi) = v_0(\xi) / S, \quad (24)$$

S – площадь поперечного сечения ядра дислокации, $S = 4\xi^2$; $\eta(\xi, -\xi, \xi, \xi)$ – значение упругой дисторсии в растянутой части ядра, рассчитанное по формуле (15).

Для анализа процессов самодиффузии вдоль дислокационных линий в Ag рассмотрим основную систему скольжения ГЦК-решетки для дислокаций с вектором Бюргера $b = \langle 110 \rangle / 2$ в плоскостях $\{111\}$ [16]. Для нее график зависимости $-p(\xi)$ приведен на рис. 3. Штрихованными линиями на нем отмечены граничные значения $-p(\xi_0)$ и $-p(\xi_{PN})$. Зависимость среднего давления $p(\xi)$ от параметра ξ в растянутой части ядра краевой дислокации определялась подстановкой значений $\varepsilon_c(\xi)$ в формулу (23). При проведении расчетов вели-

чина ξ_{PN} определялась по формуле (9). Численные значения параметров для Ag в формуле (17) выбирались в следующем виде: $\gamma = 2,4$, $\mu_0 = 29,4$ ГПа, $K_0 = 2/3\mu_0(1+\nu)/(1-2\nu)$, $\nu = 0,37$, $d = a/\sqrt{3}$, $b = a/\sqrt{2}$, $\varepsilon_{ex} = 0$. Здесь a – параметр ГЦК-решетки: $a^3 = 4\Omega$, Ω – атомный объем в Ag: $\Omega = 1,71 \cdot 10^{-30} m^3$ [16, 17].

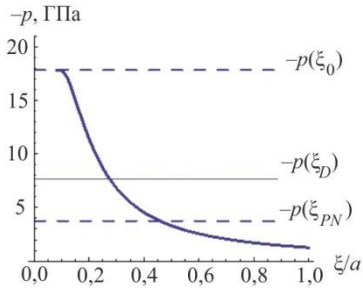


Рис. 3. Зависимость давления на растянутой части ядра краевой дислокации в Ag от полуширины дислокации [6]

Fig. 3. The dependence of pressure on the stretched part of a kernel of a boundary dislocation in Ag from the half-width of dislocation [6]

Для определения истинного значения параметра ξ по этому графику можно использовать экспериментальные данные об энергиях активации самодиффузии в Ag из работы [18]. При температуре $T \approx 600$ К имеем $W_v \approx 169$ kJ·mol⁻¹, $W_D \approx 82,5$ kJ·mol⁻¹, $V_{a,0} \approx \Omega$. Подставив эти величины в формулы (24), (25) и (6), получим среднее значение давления в ядре дислокации: $p(\xi_D) \approx -7,7$ ГПа. На рис. 3 оно отмечено сплошной горизонтальной линией. По точке пересечения этой линии с графиком можно определить значение полуширины вертикального распределения элементарных дислокаций: $\xi_D \approx 0,6\xi_{PN} \approx 0,3a$, $\xi_{PN} \approx 0,46a$. Ему соответствуют значение полной дилатации на ядре дислокации: $\varepsilon_c(\xi_D) \approx 0,092$ и необратимой объемной деформации, вносимой свободным объемом: $\varepsilon_0(\xi_D) \approx 0,063$. Из сравнения этих величин следует, что вклад избыточного объема в деформационное состояние ядра и в диффузионные процессы по дислокациям является определяющим.

Поскольку $\xi_D \gg \xi_0 \approx 0,05\xi_{PN}$, выражение (17) допускает значительные упрощения. После разложения в ряд Тейлора по последнему слагаемому под знаком радикала при значениях $\xi_1 = \xi_2 = \xi$ получим

$$v_0 = \frac{2\pi\gamma a\xi}{(1-2\gamma\varepsilon_{ex})} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2(\xi, ay', \xi, \xi) dy'. \quad (25)$$

В этом выражении переменная $y' = y/a$ и интеграл от функции η^2 являются безразмерными величинами.

Внешнее сжимающее давление уменьшает свободный объем и полуширину дислокации: $\xi(p) = \xi^{(0)}(1 + \varepsilon_{ex}/3)$. Здесь $\xi^{(0)}$ – полуширина дислокации при $p_{ex} = 0$.

1.4. Оценка величины избыточного объема вносимого дислокациями в наноматериалы

Оценим величину удельного избыточного объема δV у наноматериалов с предельно высоким значением скалярной плотности дислокаций $\rho_d \approx 10^{16} m^{-2}$ [16]. Рассмотрим неупорядоченное однородное распределение дислокаций по объему. Его вклад в общий объем наноматериала можно рассчитать по формуле

$$\delta V \approx 12\xi_D^2 \varepsilon_0 \rho_d. \quad (26)$$

Подставив сюда для Ag: $a \approx 4,1 \cdot 10^{-10} m$, $\varepsilon_0(\xi_D) \approx 0,063$ и $\xi_D \approx 0,3a$, получим $\delta V \approx 10^{-2} \%$. Очевидно, что вклад неупорядоченных однородных распределений дислокаций в величину избыточного объема наноматериалов незначителен по сравнению с теми величинами, которые дает система межкристаллитных границ 1–3 % [19].

Вместе с тем стыки зерен в наноматериалах, по определению, являются линейными дефектами [7, 8], которые в большинстве своем должны иметь дислокационное происхождение. Поскольку плотность этих стыков в наноматериалах велика, избыточным объемом дислокаций, входящих в их структуру, пренебречь нельзя, так как он должен давать основной вклад в процессы диффузионного массопереноса по стыкам зерен.

2. Избыточный объем краевых дислокаций в дислокационных скоплениях

Рассмотрим задачу об определении избыточного объема, приходящегося на единицу длины краевой дислокации, входящей в состав плоского вертикального скопления AB и плоского горизонтального скопления CD, схематично показанных на рис. 4. Для упрощения вычислений скопление AB удобно считать неограниченным по вертикали. Линии дислокаций на рис. 1, 2 предполагаются неограниченными в направлении, ортогональном плоскости рисунка. Расстояния между ближайшими дислокациями в скоплениях фиксировано и равно L.

Вне объемов, занимаемых ядрами дислокаций, поле дилатации скопления AB определяется методом линейной суперпозиции. Используя формулу (25), находим выражение для избыточного объема на единицу длины любой дислокации в скоплении AB:

$$v_{0,AB} = \frac{2\pi\gamma a\xi}{(1-2\gamma\varepsilon_{ex})} \int_{-\infty}^{\infty} \eta_{AB}^2(\xi, y') dy'. \quad (27)$$

Здесь

$$\eta_{AB}(\xi, y') = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta(\xi, ay' + nL, \xi, \xi) \quad (28)$$

– поле дилатации, создаваемое вертикальным скоплением краевых дислокаций и определяемое как сумма вкладов отдельных дислокаций.

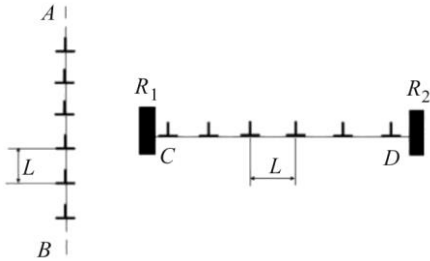


Рис. 4. Дислокационные скопления, возникающие в наноструктурах металлов при пластическом деформировании [6]

Fig. 4. The dislocation congestions arising in nanostructures of metals under plastic deformation [6]

Скопление CD можно интерпретировать как супердислокацию с вектором Бюргера $B = Nb$ (N – число дислокаций в скоплении), ядро которой равномерно распределено по всей длине скопления. Следовательно, для получения конечных результатов число N должно быть ограничено. На практике, длина скоплений типа CD всегда ограничена некоторыми препятствиями R_1 и R_2 .

Основная особенность поля упругой дилатации любых дислокаций, и супердислокации в частности, состоит в том, что оно всегда принимает экстремальные значения в центре ядра. Это означает, что величина v_0 у каждой из дислокаций скопления будет зависеть от ее положения в ядре супердислокации. Поэтому величину v_0 для дислокаций скопления CD следует отмечать дополнительным индексом $k = \{1, 2, 3, \dots, N\}$, нумерующим дислокацию, – $v_{0,k}$. В этом случае уравнение (25) для избыточного объема k -й дислокации на плоскости ($z=0$) принимает вид

$$v_{0,k,CD} = \frac{2\pi\gamma a\xi}{(1-2\gamma\epsilon_{ex})} \int_{-\infty}^{\infty} \eta_{k,CD}^2(\xi, y', N) dy', \quad (29)$$

где

$$\eta_{k,CD}(\xi, y', N) = \sum_{n=0}^{N-1} \eta(x_k + \xi + nL, ay', \xi, \xi). \quad (30)$$

Здесь x_k – координата центра ядра k -й дислокации. Суммирование в выражении (30) проводится по всем N дислокациям скопления.

Результаты расчетов значений средней необратимой дилатации ϵ_0 на единицу длины отдельной дислокации в различных скоплениях при $p_{ex} = 0$ приведены на

рис.5. Кривая 1 соответствует вертикальной дислокационной стенке типа AB . Избыточный объем единицы длины дислокации рассчитывается по формуле $v_0 = \epsilon_0 S$, где $S = 4\xi^2$ – фиксированная площадь поперечного сечения ядра дислокации. Из графика 1 видно, что величина избыточного объема каждой из дислокаций уменьшается при увеличении их линейной плотности в стенке. Это происходит за счет частичной компенсации упругих полей соседних дислокаций.

Кривые 2, 3, 4, и 5 описывают зависимость дилатации в ядрах крайних дислокаций от расстояния L в горизонтальных скоплениях типа CD для значений $N = 2, 5, 10$ и 20 соответственно. В этом случае наблюдается усиление дилатационных полей каждой из дислокаций за счет соседей и соответствующее увеличение избыточного объема, приходящегося на единицу длины отдельных дислокаций в скоплении.

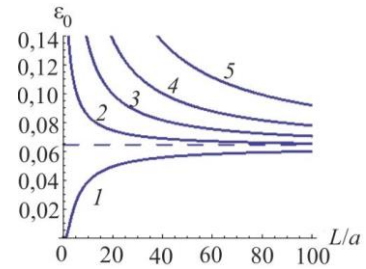


Рис. 5. Зависимость дилатации, генерируемой избыточным объемом в ядрах отдельных дислокаций, от расстояния L между ними. Кривая 1 соответствует вертикальной дислокационной стенке типа AB . Кривые 2, 3, 4, и 5 описывают зависимость дилатации в ядрах крайних дислокаций от расстояния L в горизонтальных скоплениях типа CD для значений $n = 2, 5, 10$ и 20 соответственно. Штриховая горизонтальная линия задает размер дилатации в ядре одиночной краевой дислокации [6]

Fig. 5. The dependence of the dilatation generated by an excess volume in kernels of separate dislocations on L distance between them. Curve 1 corresponds to a vertical dislocation wall like AB . Curves 2, 3, 4, and 5 describe the dependence of dilatation in kernels of extreme dislocations from L distance in horizontal CD congestions for values 2, 5, 10 and 20 respectively. The shaded horizontal line sets the dilatation size in a kernel of a single boundary dislocation [6]

Из графиков видно, что величина избыточного объема каждой дислокации в скоплении CD возрастает не только с уменьшением расстояния L , но и с увеличением числа дислокаций в скоплении при фиксированном значении расстояния между ними.

3. Модели межкристаллитных и межфазных границ

Межкристаллитные и межфазные границы являются наиболее значимым элементом наноструктуры материалов. Поэтому микроскопическое описание их свойств и поведения при пластическом деформировании

нии наноматериалов представляет значительный интерес для исследований.

Существует несколько подходов к описанию структуры и объемных свойств этих границ. Возможен метод прямого исследования деформации ступенек, образованных элементарными ячейками кристаллитов K_1 (рис. 6, б) и K_2 (рис. 6, в) при их сближении с образованием межкуристаллитной границы наклона (рис. 6, а). В работе [20] показано, что появление избыточного объема границ в этом процессе также связано со свойствами асимметрии потенциалов межатомных взаимодействий по отношению к сжатию и растяжению ступенек из элементарных ячеек кристаллитов при образовании границы. Этот метод исследования универсален и может применяться к границам любого типа. Его

удобно использовать для объяснения аномалий в зависимости энергии границы от угла разориентировки кристаллитов θ и проведения расчетов избыточного объема межкуристаллитных границ в статическом состоянии. Он также позволяет связать величину избыточного объема с энергией границы [20].

Для анализа динамических изменений в структуре границ при пластическом деформировании наноматериалов удобно использовать методы, основанные на моделировании структуры границ с помощью упорядоченных дислокационных скоплений [7, 8, 21, 22]. К примеру, на рис. 7, а показана модель малоугловой или специальной границы наклона, структура которой моделируется плоским дислокационным скоплением типа АВ.

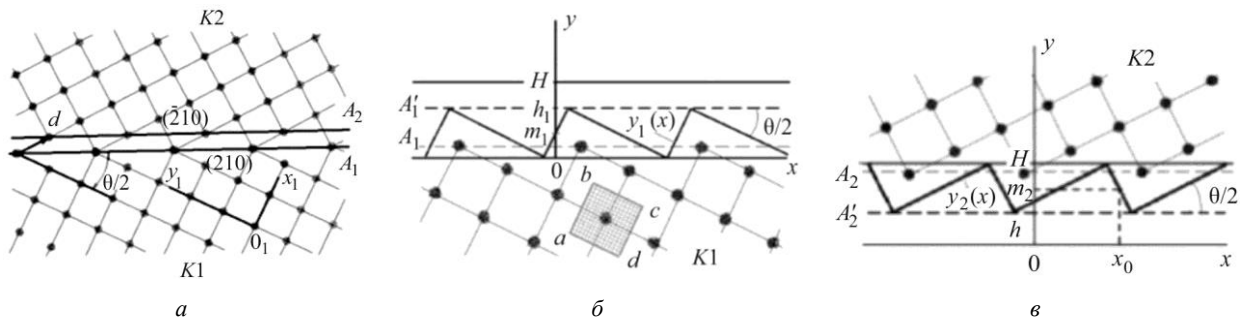


Рис. 6. Атомная структура межкуристаллитной границы наклона $\{210\}$ в кубической решетке между кристаллитами K_1 и K_2 (а); ступеньки, образованные элементарными ячейками кристаллита K_1 (б); ступеньки, образованные элементарными ячейками кристаллита K_2 вдоль плоскости границы (в) [20]

Fig. 6. The atomic structure of the intercrystalline border of an inclination $\{210\}$ in a cubic lattice between K_1 and K_2 crystallites (a); the steps formed by elementary cells of K_1 (b); steps formed by elementary cells of K_2 crystallite along the border plane (c) [20]

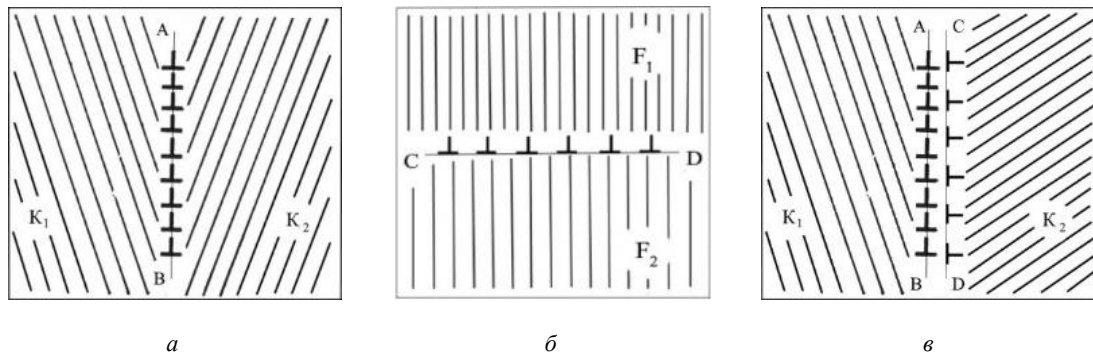


Рис. 7. Дислокационная модель малоугловых и специальных границ наклона между кристаллитами K_1 и K_2 (а); дислокационная модель границ несоответствия между различными фазами F_1 и F_2 (б); дислокационная модель большеугловой несимметричной границы наклона общего типа между кристаллитами K_1 и K_2 (в). Прямыми наклонными обозначены атомные ряды соответствующих кристаллитов [23]

Fig. 7. The dislocation model of low-angle and special borders of an inclination between K_1 and K_2 crystallites (a); the dislocation model of limits of discrepancy between various phases F_1 and F_2 (b); the dislocation model of the high-angle asymmetrical border of an inclination of the general type between K_1 and K_2 crystallites (c). Direct inclined planes designated atomic ranks of the corresponding crystallites [23]

Скопления типа CD возникают на границах раздела фаз F_1 и F_2 (рис. 7, б), различающихся величиной параметров периодичности решеток в плоскости границы [22], и на несимметричных межкуристаллитных границах наклона общего типа (рис. 7, в) [7, 21]. В этих случаях дислокации скопления CD называют дислокациями несоответствия, а препятствиями R_1 и R_2 (см. рис. 4) служат стыки соседних

зерен. Важно отметить, что дислокации, входящие в структуру границ, не обязательно должны принадлежать множеству решеточных дислокаций: в общем случае их следует отнести к специальному типу зернограницных дислокаций с дробным вектором Бюргера [21].

В равновесных межкуристаллитных и межфазных границах дальнедействующие напряжения скопления CD

компенсируются напряжениями, создаваемыми когерентными фрагментами границы, расположенными между дислокациями, в неравновесных границах напряжения скопления CD компенсируются лишь частично.

Методы дислокационного моделирования структуры границ менее универсальны, поскольку их точность уменьшается с ростом углов разориентировки границ [7, 8], однако они дают возможность проследить за основными тенденциями развития процессов формирования наноструктур при пластическом деформировании материалов. В рамках этого подхода избыточный объем межкристаллитных и межфазных границ определяется избыточным объемом соответствующих дислокационных скоплений.

4. Механизмы влияния давления на процессы формирования и разрушения наноструктуры

Процессы структурообразования могут значительно изменять общий объем наноматериалов. Следовательно, скорости релаксационных процессов, которые влияют на уровень концентрации внутренних напряжений и накопленную наноструктурой потенциальную энергию, должны существенно зависеть от приложенного внешнего давления. Поскольку термодинамический потенциал Гиббса $\delta G = p\delta V$ пропорционален объемному эффекту процесса, ясно, что сжимающее давление будет подавлять процессы, приводящие к росту общего объема наноматериала.

Известно, что процесс формирования наноструктуры при пластическом деформировании металлов и сплавов состоит из нескольких этапов. К основным из них относят процессы предварительного накопления дислокаций, процессы полигонизации, образования специальных межкристаллитных границ и большеугловых границ общего типа [1, 2, 4]. Последние возникают при динамической рекристаллизации, деформационном двойниковании и при реализации деформационных полиморфных превращений мартенситного типа [2]. Ясно, что внешнее сжимающее давление будет способствовать развитию тех из них, которые приводят к уменьшению общего объема материалов, и будет тормозить развитие процессов, увеличивающих этот объем.

Из графиков, приведенных на рис. 5 (кривая 1) и из рис. 7, а, видно, что процессы образования малоугловых границ наклона (дислокационные стенки типа AB) из неупорядоченных дислокационных скоплений произвольного вида должны протекать с уменьшением общего объема материалов. Обычно малоугловые границы встраиваются в субструктуру деформированных зерен [7, 8, 16, 21]. Известно также, что большеугловые специальные границы наклона могут возникать при поглощении малоугловыми границами наклона решеточных дислокаций с вектором Бюргерса, ортогональным плоскости границы [7, 21]. Это означает, что наложение внешнего сжимающего давления на процесс пластического деформирования металлов будет способствовать

развитию процессов образования субструктуры зерен путем полигонизации и дальнейшему превращению субструктуры в систему большеугловых межкристаллитных границ наклона специального типа.

Большеугловые специальные границы наклона могут также возникать в процессах деформационного двойникования [2, 7, 8, 22]. Если образование двойника не сопровождается поглощением или преобразованием первичной дефектной структуры, общий объем материала при деформационном двойниковании будет возрастать. Следовательно, внешнее давление будет препятствовать образованию двойников в бездефектных объемах идеальной решетки. На границах же зерен зарождение деформационных двойников может стать возможным, только если оно приводит к суммарному отрицательному объемному эффекту за счет преобразования первичной структуры границ.

С учетом дополнительных объемных эффектов превращения аналогичное влияние внешнее давление будет оказывать на механизмы формирования границ специального и общего типа, возникающих при полиморфных превращениях под воздействием сдвиговой деформации.

Внешнее давление может оказывать влияние на процессы формирования большеугловых границ общего типа и при реализации других механизмов деформационного преобразования структуры наноматериалов. Как правило, границы общего типа несимметричны. Их дислокационная структура условно представлена на рис. 7, в. Наряду с дислокационной стенкой AB , вносящей основной вклад в определение угла относительного разворота кристаллитов K_1 и K_2 , в ее структуру включено скопление CD , состоящее из зернограницных краевых дислокаций, компенсирующих несоответствие межатомных расстояний соседних кристаллитов в плоскости границы. Такая граница может быть получена тремя разными способами: в результате процессов динамической рекристаллизации, при поглощении специальной границей наклона решеточных дислокаций с произвольным направлением вектора Бюргерса и в процессах межзеренного скольжения.

Из графиков, приведенных на рис. 5, видно, что в скоплениях CD свободный объем каждой дислокации больше, чем у одиночной дислокации вне скопления. Это означает, что большеугловая граница наклона общего типа всегда имеет больший избыточный объем, чем специальная граница наклона с таким же углом разориентировки кристаллитов. Однако в дислокационной стенке AB , входящей в состав границы, отношение объема каждой дислокации к объему одиночной дислокации вне скопления меньше единицы, а в скоплении CD этот параметр превышает единицу. Отсюда следует, что суммарный объемный эффект при образовании границы наклона общего типа из неупорядоченных дислокационных скоплений зависит от сочетания объемных эффектов при образовании дислокационной стенки AB и скопления CD . Поэтому внешнее сжимающее давле-

ние может различными способами оказывать влияние на процессы формирования границ наклона общего типа. Очевидно, что оно должно активизировать любые процессы деформирования и рекристаллизации, приводящие к уменьшению общего объема материала, и препятствовать им в противном случае.

К примеру, давление может способствовать развитию процессов межзеренного скольжения, преобразующих границу наклона общего типа в специальную границу наклона. На рис. 7, в такой процесс можно осуществить, зафиксировав положение правой границы кристаллита K_2 и сдвинув его левую границу вниз до восстановления зеркальной симметрии расположения его атомных плоскостей с плоскостями кристаллита K_1 . При этом скопление CD исчезнет, а плотность дислокаций в стенке AB немного понизится. В результате такой деформации общий объем материала может уменьшиться, и тогда давление будет способствовать процессу преобразования несимметричной границы наклона в специальную границу наклона. И наоборот, давление будет противодействовать процессам межзеренного скольжения, преобразующим специальные границы в несимметричные границы общего типа, поскольку общий объем наноматериала при этом будет увеличиваться.

С другой стороны, при определенных условиях пластического деформирования сжимающее давление будет способствовать преобразованию специальных границ наклона в границы общего типа. Структурные превращения такого рода связаны с поглощением решеточных дислокаций межкристаллитными границами [7, 8, 21].

Действительно, при поглощении межкристаллитной границей наклона краевая дислокация может диссоциировать [7, 21] на две зернограницные дислокации, одна из которых с параллельным границе вектором Бюргера пополнит скопление CD , а другая с ортогональным границе вектором Бюргера встроится в стенку AB . Общий объем материала может уменьшиться, если ортогональная компонента вектора Бюргера существенно превысит его параллельную составляющую. В этом случае внешнее давление будет способствовать процессам преобразования специальных границ в границы общего типа. Аналогичным образом давление будет активизировать процессы динамической рекристаллизации, формирующие межкристаллитные границы общего типа из дислокационных скоплений, в результате которых общий объем деформируемого наноматериала будет уменьшаться.

Ранее отмечалось, что процесс формирования наноструктуры при пластическом деформировании металлов многоэтапен, поэтому внешнее давление может влиять на дефектную подсистему материала на каждом из этапов по-разному. С учетом сказанного можно предложить следующую последовательность подключения давления к процессам формирования наноструктуры металлов.

На начальном этапе деформирования, когда плотность дислокаций в неупорядоченных дислокационных скоплениях мала и температурные условия недостаточны для реализации процессов динамической рекристаллизации, давление играет определяющую роль в развитии процессов полигонизации и образования субструктуры в объемах кристаллитов деформируемых поликристаллов.

По мере измельчения субструктуры и повышения в ней плотности неупорядоченных решеточных дислокаций в процесс формирования наноструктуры будут включаться процессы динамической рекристаллизации. На этом этапе роль давления состоит в активации процессов рекристаллизации и процессов поглощения решеточных дислокаций межкристаллитными границами, приводящих к уменьшению объема материала.

Относительная роль давления и процессов рекристаллизации зависит от температуры. При низких температурах деформирования наноструктура будет формироваться в основном под влиянием давления, при повышенных температурах свойства наноструктуры в целом будут определяться процессами динамической рекристаллизации, протекающими при поддержке давления.

Однако при достаточно малом среднем размере нанокристаллитов ($20 \geq D \geq 3$) нм их объемы освобождаются от решеточных дислокаций. В результате процессы динамической рекристаллизации на дислокационных скоплениях будут подавлены. Механизмы пластического деформирования наноматериала в этом случае могут осуществляться только на основе процессов межзеренного скольжения, деформационного двойникования и полиморфных превращений мартенситного типа [2]. Поэтому основным регулятором формирования наноструктуры на этом этапе снова становится давление.

Поскольку скорость поглощения решеточных дислокаций границами нанокристаллитов на этом этапе снижается из-за их малой плотности, интенсивность процессов образования новых границ общего типа будет ослабевать. В этих условиях структура границ общего типа под влиянием давления и процессов межзеренного скольжения будет постепенно приближаться к структуре специальных границ. Общая плотность большеугловых границ с течением времени деформирования может возрастать за счет процессов двойникования и полиморфных превращений, но скорость повышения свободного объема наноматериала будет постепенно стремиться к нулю.

Далее, при приближении структуры наноматериала к рентгено-аморфному состоянию $D \leq 3$ нм плотность межкристаллитных границ становится столь высокой, что возможно осуществление процессов динамической рекристаллизации на плотных скоплениях межкристаллитных границ. В результате в рентгено-аморфной матрице будут образовываться отдельные вкрапления более крупных нанокристаллитов с $D \gg 3$ нм [2]. Экспери-

ментально этот процесс наблюдался в работах [24] и был назван процессом нанокристаллизации. Поскольку суммарная площадь границ в этом процессе уменьшается, а скорость роста свободного объема наноматериала становится отрицательной, давление будет ускорять процессы деформационной нанокристаллизации рентгено-аморфных металлов и протекание циклических превращений: «рентгено-аморфное состояние» \leftrightarrow «нанокристаллизация» [2, 24].

Влияние давления на механизмы разрушения наноструктуры

Известно, что предельная плотность дислокаций при максимальной степени пластической деформации $\varepsilon_{pl,0} \approx 0,2...0,3$, предшествующей разрушению металлов в нормальных условиях, не превышает значений $\rho_d \approx 10^{15}...10^{16} \text{ м}^{-2}$ [16]. Используя дислокационные представления о структуре межкристаллитных границ (см. рис. 7) и полагая среднее по объему значение угла разориентировки кристаллитов в наноструктуре близким к $\theta \approx 30^\circ$, легко подсчитать, что уже при $D \approx 5 \text{ нм}$ по условному количеству дислокаций в единице объема наноструктура металлов эквивалентна упорядоченному дислокационному скоплению с плотностью $\rho_n \approx 10^{17}...10^{18} \text{ м}^{-2}$. Это означает, что для создания такой наноструктуры степень пластической деформации ε_n должна намного превышать величину $\varepsilon_{pl,0}$. Важно также, что разрушения наноматериалов при столь высокой степени деформации не происходит. В этих условиях становится актуальным исследование влияния давления на механизмы разрушения наноструктурированных металлических систем при интенсивном пластическом деформировании.

Одна из возможных схем, поясняющих микроскопические механизмы разрушения при пластическом деформировании металлов, представлена на рис. 8 [8, 9]. Предполагается, что скопление краевых дислокаций типа CD сосредоточено в одной плоскости скольжения. Под действием сдвигового напряжения σ оно прижато к некоторому препятствию R . При достаточно большом количестве дислокаций в скоплении напряжения вблизи препятствия превысят значения критического усилия разрыва атомных связей и приведут к образованию узкой трещины раскола, распространяющейся вдоль препятствия со скоростью V . Препятствиями могут служить межкристаллитные и межфазные границы, выделения инородных фаз, плоские скопления дислокаций, распространяющиеся под углом к скоплению CD , стыки зерен и т.п.

Важно, что физическое описание деформационных полей, создаваемых такой трещиной, анализ формы профиля ее раскрытия и скорости распространения проводится на основе модели дислокационной трещины раскола, представляющей собой эквивалентную замену

трещины соответствующим вертикальным скоплением дислокаций типа AB . Эти «мнимые» дислокации (на рис. 6 они изображены пустотелым значком дислокации) получили название раскалывающих дислокаций. Предполагается также, что они имеют точно такие же поля деформаций, как и дислокации в реальных дислокационных скоплениях [8, 9].

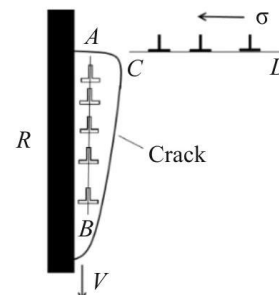


Рис. 8. Схема микроскопического механизма разрушения при пластическом деформировании металлов в нормальных условиях [23]

Fig. 8. The scheme of the microscopic mechanism of destruction under plastic deformation of metals in normal conditions [23]

Опираясь на эту модель и графики, приведенные на рис. 5, можно дать достаточно полное описание эффектов влияния внешнего давления на механизмы разрушения наноматериалов при пластическом деформировании.

Кривые 2–5 на рис. 5 показывают, что свободный объем, приходящийся на одну дислокацию в скоплениях типа CD , резко возрастает с увеличением числа дислокаций в скоплении. Поэтому при пластическом деформировании хорошо отожженных металлов, когда изначально заторможенных скоплений типа CD не существует, внешнее давление будет препятствовать образованию таких скоплений. В этом случае существует несколько механизмов влияния давления на процессы разрушения, связанных с процессами образования CD -скоплений. Во-первых, давление может подавлять работу источников Франка-Рида, увеличивающих число дислокаций в зарождающихся скоплениях типа CD [7, 8, 16]. Во-вторых, давление будет способствовать выводу дислокаций из скоплений CD и их выстраиванию в дислокационные стенки типа AB . В-третьих, оно будет активизировать поглощение дислокаций из скоплений CD границами препятствий (см. выше).

В результате концентрация напряжений у препятствий, блокирующих продвижение небольших скоплений, будет недостаточной для разрыва атомных связей. Следовательно, в предварительно отожженных металлах сжимающее давление будет подавлять процессы зарождения микротрещин, подавляя процессы роста плотности дислокаций в заторможенных скоплениях типа CD .

Большие по количеству дислокаций скопления типа CD и изначально присутствующие микротрещины могут иметь металлы, предварительно деформированные

при достаточно низких температурах в нормальных условиях обжатия. В этом случае роль внешнего давления при последующем интенсивном пластическом деформировании определяется дополнительными эффектами, описываемыми кривой 1 на рис. 5.

Кривая 1 показывает, что с увеличением расстояния между дислокациями свободный объем, приходящийся на одну дислокацию в скоплениях типа *AB*, быстро возрастает. Это означает, что давление будет препятствовать увеличению длины скопления *AB* раскалывающих дислокаций (см. рис. 8). С точки зрения модели дислокационной трещины рост длины скопления раскалывающих дислокаций соответствует процессу распространения трещины вдоль препятствия. Следовательно, сжимающее давление будет подавлять распространение уже имеющихся микротрещин.

Вместе с тем из графиков, приведенных на рис. 5, видно, что любое преобразование скопления *CD* в скопление *AB* приводит к закономерному уменьшению свободного объема наноматериалов. Поэтому внешнее давление всегда будет способствовать преобразованию скопления *CD* в скопление *AB*. Но поскольку рост длины скопления раскалывающих дислокаций также невыгоден из-за повышения объема материала, одновременно с этим давление будет максимально уменьшать длину скопления *AB*, закругляя профиль трещины (рис. 9).

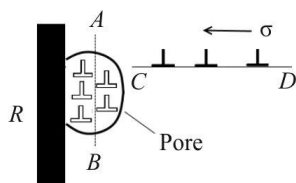


Рис. 9. Схема микроскопического механизма формирования пор при пластическом деформировании металлов под давлением [23]

Fig. 9. The scheme of the microscopic mechanism of pore formation under plastic deformation of metals under pressure [23]

Однако известно, что предельно короткая закругленная трещина в теории разрушения интерпретируется как пора [8, 9]. Следовательно, внешнее давление при определенных условиях может способствовать развитию процессов порообразования.

В частности, такие условия могут возникать в режимах пластического деформирования мелкокристаллических и наноструктурированных металлов, когда основным механизмом деформирования является межзеренное скольжение, например, при реализации процессов сверхпластичности [25]. Дело в том, что скопления типа *CD* возникают в любой поликристаллической структуре при формировании межфазных и большеугловых границ общего типа (см. рис. 7). Важно также, что эти границы в наибольшей степени способствуют развитию процессов межзеренного скольжения, поскольку содержат дислокации с векторами Бюргерса, лежащими в плоскостях скольжения. В этих условиях

при деформировании мелкокристаллической или нанокристаллической структуры дислокации скоплений *CD* будут скользить вдоль межкристаллитных границ и тормозиться стыками зерен, создавая условия для реализации механизмов порообразования, представленные на рис. 9.

При повышенных температурах деформирования под давлением эти поры могут залечиваться диффузионным путем. Однако при пониженных температурах, когда процессы диффузии недостаточно развиты, в таких поликристаллических структурах может сохраниться остаточная пористость, локализованная на стыках зерен.

Развитие пористости в стыках зерен наблюдалось экспериментально у многих сплавов с ультрамелким зерном, продеформированных в условиях межзеренного скольжения [25].

В дополнение к сказанному о роли сжимающего давления при пластическом деформировании металлов отметим, что отрицательные значения давления, реализуемые при растяжении материалов, должны способствовать росту плотности дислокаций в скоплениях типа *CD* и понижению плотности дислокаций в скоплениях типа *AB*. Это объясняет, почему растягивающие механические напряжения могут при пластическом деформировании ускорять процессы зарождения и распространения микротрещин, наблюдаемые экспериментально [3, 9].

5. Избыточный объем наноматериалов

Адекватность дислокационных моделей, использованных выше для описания атомной структуры межкристаллитных и межфазных границ, можно проверить на соответствие известным экспериментальным данным. Для этого достаточно с их помощью оценить величину избыточного объема в нанокристаллических металлах и сплавах, получаемых методами интенсивного пластического деформирования под давлением.

Выше было получено, что неупорядоченные скопления с предельно высокой плотностью дислокаций $\rho_d \approx 10^{15} \dots 10^{16} \text{ м}^{-2}$ приводят к увеличению объема материала на величину $\delta V \approx 10^{-2} \%$, и этих значений явно недостаточно, чтобы объяснить экспериментальные данные, наблюдаемые в реально существующих нанокристаллических металлах и сплавах. Выше были приведены оценки, показывающие, что в рамках дислокационных представлений наноструктура материалов со средним размером нанокристаллитов $D \approx 5 \text{ нм}$ и средним углом разориентировки границ наклона $\theta \approx 30^\circ$ эквивалентна упорядоченному скоплению дислокаций с плотностью $\rho_n \approx 10^{17} \dots 10^{18} \text{ м}^{-2}$.

Известно также, что наноструктуры пластически деформированных металлов состоят из преимущественно большеугловых границ общего типа [1,4]. Поскольку большеугловые границы можно построить из скоплений

типа *AB* с уменьшенным избыточным объемом дислокаций и скоплений типа *CD* с увеличенным избыточным объемом дислокаций, предположим, что среднее значение избыточного объема на единицу длины каждой из дислокаций, имитирующих наноструктуру, незначительно отличается от избыточного объема дислокаций в неупорядоченных скоплениях. Отсюда находим, что полный избыточный объем наноматериала должен быть пропорционален плотности условных дислокаций, имитирующих наноструктуру, и избыточному объему отдельной дислокации. Для плотности $\rho_n \approx 10^{17} \dots 10^{18} \text{ м}^{-2}$ получим $\delta V_m \approx 1\%$. Несмотря на некоторую грубость предположений, принятых при проведении оценок относительно структуры границ зерен, полученное значение хорошо согласуется с данными, представленными в работах [19, 20]. Это означает, что использованные в работе дислокационные модели границ зерен в сочетании с нелинейной теорией необратимых деформаций могут служить полезным инструментом при исследовании объемных эффектов, возникающих при пластическом деформировании наноструктурированных металлов под давлением.

6. Деформационные взаимодействия в химически неоднородных сплавах

Большинство фазовых превращений в сталях и сплавах тесно связано с процессами упорядочения или расслоения, протекающими в их примесной подсистеме [25–29]. Эта подсистема может содержать легирующие элементы, равновесные и неравновесные точечные дефекты кристаллической решетки (вакансии и междоузельные атомы и т.п.) и ряд вредных примесей, понижающих эксплуатационные характеристики изделий. В общем случае все атомы примесной подсистемы рассматриваются как точечные дефекты кристаллической решетки материалов [26–30].

Помимо фазовых превращений, точечные дефекты вносят внутренние напряжения в решетку, которые существенно влияют на динамические характеристики дислокаций и межкристаллитных границ, значительно изменяя тем самым механические и прочностные свойства твердых тел [3, 8, 9, 16, 26–31].

Одна из основных особенностей поведения точечных дефектов в наноматериалах состоит в том, что они образуют пространственно неоднородные сегрегации на всех элементах наноструктуры. Теоретическое исследование свойств химически неоднородных структур наноматериалов требует некоторого пересмотра методов континуального описания атомных взаимодействий в примесной подсистеме сталей и сплавов.

6.1. Микроскопические модели сплавов

Основой исследования свойств сплавов является анализ микроскопической энергии (гамильтониана).

Для примера рассмотрим гамильтониан статического двойного сплава замещения типа А-В, где атомы типа А отнесены к атомам основного металла, а атомы типа В считаются атомами примеси [25, 26]:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} W_{AA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{c}_A(\mathbf{r}) \hat{c}_A(\mathbf{r}') + \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} W_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{c}_A(\mathbf{r}) \hat{c}_B(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} W_{BB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{c}_B(\mathbf{r}) \hat{c}_B(\mathbf{r}'). \quad (31)$$

Здесь $W_{IJ}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ $\{I, J = A, B\}$ – потенциалы взаимодействия атома сорта *I*, находящегося в узле кристаллической решетки с радиусом-вектором \mathbf{r} , с атомом сорта *J*, находящимся в узле решетки с радиусом-вектором \mathbf{r}' ; H_0 – постоянная величина, не зависящая от положений атомов; суммирование в выражении (31) проводится по всем узлам решетки сплава. Значение оператора $\hat{c}_I(\mathbf{r}) = 1$, если атом сорта *I* находится в узле решетки с радиусом-вектором \mathbf{r} , и $\hat{c}_I(\mathbf{r}) = 0$ – в противном случае. Для сплава замещения без вакансий на каждом узле должно выполняться равенство

$$\hat{c}_A(\mathbf{r}) + \hat{c}_B(\mathbf{r}) = 1. \quad (32)$$

При любом макроскопически заданном распределении примеси ее атомы могут занимать узлы решетки случайным образом, следовательно, значения операторов $\hat{c}_I(\mathbf{r})$ являются случайными величинами. Среднее значение оператора $\hat{c}_I(\mathbf{r})$ по статистическому ансамблю Гиббса определяет долю атома сорта *I* на узле \mathbf{r} :

$$n_I(\mathbf{r}) = \langle \hat{c}_I(\mathbf{r}) \rangle. \quad (33)$$

Угловые скобки в выражении (33) и ниже обозначают операцию статистического усреднения.

В зависимости от целей исследования выражение (30) можно рассматривать в разных системах отсчета [25, 26]. Например, для расчета среднего по объему коэффициента концентрационного расширения решетки:

$$\alpha_0 = \partial V / (V \partial c), \quad (34)$$

где V – объем сплава; c – средняя по объему концентрация примеси, удобно использовать систему координат \mathbf{S}_0 , связанную с недеформированной решеткой химически чистого вещества основного металла.

Для расчета внутренних напряжений, возникающих в сплаве из-за присутствия примесей, следует использовать систему координат \mathbf{S}_1 , связанную с недеформированной решеткой идеализированного сплава, в котором атомы примеси и атомы основного элемента с постоянной, но различной для каждого из них, концентрацией равномерно по всем узлам решетки. Решетка такого идеализированного сплава равномерно расширена относительно решетки чистого металла системы \mathbf{S}_0 с постоянным коэффициентом концентрационного расширения

ния, задаваемым формулой (33), и внутренние напряжения в ней отсутствуют.

В системе координат S_0 узлы кристаллической решетки сплава расположены в точках

$$\mathbf{r} = \mathbf{n} + \mathbf{u}(\mathbf{n}). \quad (35)$$

Здесь \mathbf{n} – радиус-вектор узлов недеформированной решетки химически чистого металла; $\mathbf{u}(\mathbf{n})$ – вектор смещения узла решетки сплава относительно соответствующего узла чистого металла из-за деформации, вносимой примесными дефектами. Величины $\mathbf{u}(\mathbf{n})$ существенно влияют на свойства потенциалов межатомного взаимодействия и должны быть определены из условий равновесия системы.

В сплавах с конечной концентрацией примеси компоненты вектора смещения узлов могут оказаться намного больше параметров решетки, поэтому условия равновесия сплава удобно проводить для одиночного точечного дефекта. Обобщение на случай произвольных скоплений дефектов легко осуществляется применением принципа линейной суперпозиции.

Вектор расстояния между узлами решетки сплава

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \mathbf{n} - \mathbf{n}' + \Delta_{\mathbf{nn}'}, \quad \Delta_{\mathbf{nn}'} = \mathbf{u}(\mathbf{n}) - \mathbf{u}(\mathbf{n}'). \quad (36)$$

Для одиночного дефекта компоненты вектора разности смещений узлов $\Delta_{\mathbf{nn}'}$ малы по сравнению с параметрами решетки, поэтому выражение (36) можно разложить в ряд по степеням компонент векторов $\Delta_{\mathbf{nn}'}$ и $u_j(\mathbf{n})$ $\{j = 1, 2, 3\}$. В квадратичном приближении получим

$$H = H_{0,0} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} W_{AA,ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \Delta_{\mathbf{nn}',i} \Delta_{\mathbf{nn}',j} + \sum_{\mathbf{n}} V_{AB,i}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) u_i(\mathbf{n}),$$

$$V_{AB,i}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) = W_{AB,i}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) - W_{AA,i}(\mathbf{n} - \mathbf{m}). \quad (37)$$

Нижние индексы $\{i, j = 1, 2, 3\}$ у величин $W_{AA}(\mathbf{n} - \mathbf{m})$ и $V_{AB}(\mathbf{n} - \mathbf{m})$ обозначают дифференцирование по соответствующим компонентам вектора \mathbf{n} , вектор \mathbf{m} указывает на узел решетки, в котором находится одиночный точечный дефект, $H_{0,0}$ – константа, не зависящая от величин $\Delta_{\mathbf{nn}'}$ и $u_j(\mathbf{n})$. По повторяющимся координатным индексам в выражении (36) и далее подразумевается суммирование.

Приравняв вариационную производную от выражения $\sum_{\mathbf{n}} W_{AA,ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \Delta_{\mathbf{nn}',j} - \sum_{\mathbf{m}} F_i(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{c}_B(\mathbf{m}) = 0$ (37) по переменной $u_i(\mathbf{n})$ нулю, получим уравнение статического равновесия материала с одиночным дефектом:

$$\sum_{\mathbf{n}'} W_{AA,ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \Delta_{\mathbf{nn}',j} - F_i(\mathbf{n} - \mathbf{m}) = 0. \quad (38)$$

Здесь $F_i(\mathbf{n} - \mathbf{m}) = -V_{AB,i}(\mathbf{n} - \mathbf{m})$ – силовое поле точечного дефекта. Упругое равновесие сплава с произвольным распределением атомов примеси по узлам решетки проводится простым суммирование вкладов от всех атомов примеси:

$$\sum_{\mathbf{n}'} W_{AA,ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \Delta_{\mathbf{nn}',j} - \sum_{\mathbf{m}} F_i(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{c}_B(\mathbf{m}) = 0. \quad (39)$$

Практическое использование уравнения (39) сталкивается со значительными трудностями. Перечислим некоторые из них.

Во-первых, решение этого уравнения можно найти только численными методами. Как правило, для этого необходимо выбрать расчетную ячейку, хорошо представляющую свойства материала. Однако в химически неоднородных материалах одной такой ячейки не существует: у большинства ячеек будут разные концентрации точечных дефектов.

Во-вторых, в каждой ячейке примесные атомы расположены случайным образом. Это означает, что для каждой ячейки существует весьма большое множество случайных решений уравнения (39).

В третьих, не существует корректного метода для выбора граничных условий для каждой из расчетных ячеек, поскольку граничное условие для уравнения (39) может быть задано однозначно только на внешней границе материала. В этом случае условия на границах любых расчетных ячеек становятся неизвестными функциями, зависящими от решения уравнения (39) для всего материала при заданных внешних условиях.

Несмотря на указанные недостатки микроскопической модели (35)–(39), ее удобно взять за основу при построении континуальных моделей сплавов с точечными дефектами.

6.2. Континуальная модель внутренних напряжений в сплавах с нелокальным взаимодействием точечных дефектов

Очевидно, что полный учет всех условий на внешней границе массивных материалов с дефектами возможен только в континуальном приближении. В связи с этим рассмотрим поле деформации одиночного точечного дефекта в континуальной среде, используя уравнение (38). Наиболее общий метод перехода к континуальному приближению для первого слагаемого этого уравнения описан в монографии [33]. Он основан на представлении величины $\Delta_{\mathbf{nn}'}$ в виде фрагмента степенного ряда:

$$\Delta_{\mathbf{nn}',j} \approx (n_l - n'_l) \nabla_l u_j(\mathbf{n}) + (n_l - n'_l)(n_k - n'_k) \frac{1}{2} \nabla_l \nabla_k u_j(\mathbf{n}). \quad (40)$$

Операторы ∇_l $\{l = 1, 2, 3\}$ обозначают операцию дифференцирования по переменной x_l в системе коор-

динат S_0 . В результате первое слагаемое уравнения (37) приводится к виду $-\Omega_0 \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}$. Величина Ω_0 равна объему элементарной ячейки решетки основного металла, $\boldsymbol{\sigma}$ представляет собой симметричный тензор напряжений второго ранга с компонентами,

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (41)$$

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} (\nabla_k u_l + \nabla_l u_k), \quad (42)$$

– компоненты тензора упругих деформаций; λ_{ijkl} – компоненты тензора упругих постоянных исходного материала, определяемые через соответствующие комбинации величин $\sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} W_{AA,ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') (n_k - n'_k) (n_l - n'_l)$.

Важно, что преобразование (40) никак не влияет на вид второго слагаемого в уравнении (38). Отсюда находим, что наиболее общий вид уравнения равновесия для точечного дефекта в континуальном приближении можно представить в следующем виде:

$$\nabla_j \sigma_{ij}(\mathbf{r}) + n_0 F_i(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = 0. \quad (43)$$

Здесь дискретная пространственная переменная \mathbf{n} заменена на непрерывную переменную \mathbf{r} , $n_0 = 1/\Omega_0$ – плотность атомов в решетке исходного металла.

Основной физический смысл континуальной модели, представленной уравнением (43), состоит в том, что в рамках теории упругости описываются только упругие свойства решетки исходного металла. В то же время все микроскопические свойства точечных дефектов и их распределение по узлам решетки полностью сохранены такими же, какими они были при микроскопическом рассмотрении. В частности, это означает, что размеры атомов примеси конечны и взаимодействуют друг с другом посредством заданных потенциалов межатомного взаимодействия. Обозначим эту модель символом **M1**. Уравнение (39) в этой модели принимает вид

$$\nabla_j \sigma_{ij}(\mathbf{r}) + f_i(\mathbf{r}) = 0, \quad f_i(\mathbf{r}) = n_0 \sum_{\mathbf{m}} F_i(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \hat{c}_B(\mathbf{m}). \quad (44)$$

Здесь сила $f_i(\mathbf{r})$ представляет собой случайную функцию от частных распределений примеси по объему сплава.

6.3. Модели точечных дефектов с контактным взаимодействием

В современной теории точечных дефектов переход к континуальному приближению часто сопровождается дополнительными изменениями свойств самих дефектов. В частности, общепринятым приближением обычно считается модель дефектов с предельно локализованным силовым полем [28, 32, 33]:

$$f_i^{(\delta)}(\mathbf{r}) = -K_0 \omega \nabla_i \delta(\mathbf{r}). \quad (45)$$

Здесь K_0 – некоторая силовая постоянная; ω – фиксированный геометрический параметр размерности объема, характеризующий разность объемов исходного и примесного атома. Значения этих параметров в каждом случае выбираются в зависимости от конкретных особенностей используемой модели. Локализация взаимодействия дефекта с окружающей средой описывается $\delta(\mathbf{r})$ – функцией Дирака. Предполагается, что вместо уравнения (43) модели такого типа описываются сингулярным уравнением

$$\nabla_j \sigma_{ij}(\mathbf{r}) + f_i^{(\delta)}(\mathbf{r}) = 0. \quad (46)$$

Модель, основанную на приближениях (45), (46), обозначим символом **M0**.

6.4. Сравнительный анализ моделей точечных дефектов

Приближение (45) вносит в теорию ряд неточностей, существенно меняющих картину взаимодействия точечных дефектов. Наиболее просто в этом можно убедиться, исследуя поведение точечных дефектов в рамках теории упругости изотропного континуума.

Для примера рассмотрим общий вид сферически симметричного решения уравнения (45) для одиночного точечного дефекта в изотропной среде, находящегося в центре сферы радиуса R [28]:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \left(A \frac{1}{r^3} + B \right) \mathbf{r}. \quad (47)$$

Это решение приводит к дилатации решетки, определяемой выражением

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = 4\pi A \delta(\mathbf{r}) + 3B. \quad (48)$$

Конечные значения постоянных A и B находят из граничных условий. Для сферы бесконечно большого радиуса следует положить $B = 0$.

Известно, что в изотропной среде точечные дефекты взаимодействуют только благодаря пересечению своих дилатационных полей [28, 32, 33]. Но в этом случае из выражения (48) следует, что в неограниченной среде точечные дефекты не взаимодействуют совсем, поскольку всегда находятся в разных точках пространства, где их дилатационные поля не пересекаются. В сфере же конечного радиуса из-за постоянного второго слагаемого в формуле (48) взаимодействие между ними не зависит от расстояния и становится дальнедействующим независимо от значения радиуса сферы R [28, 32]. Такой тип взаимодействия для объектов атомного размера представляется физически маловероятным. Однако в модели **M0** нельзя отказаться от дальнедействия и положить $B = 0$, поскольку в этом случае решение (47) не сможет удовлетворить граничным условиям на свободной от напряжений сфере конечного радиуса.

В дополнение отметим, что в моделях **М0** величины K_0 и ω всегда фиксированны для каждого вида точечных дефектов и не зависят от его атомного окружения. Аналогичными свойствами обладают нелокальные модели, предложенные в работах [26, 27]. Во-первых, такой подход следует считать некорректным при рассмотрении химически неоднородных сплавов, в которых атомное окружение примеси может существенно меняться в различных точках объема (см. ниже). Во-вторых, δ -образная сингулярность в уравнении (45) означает, что реальное пространственное взаимодействие атомов примеси с окружающей средой заменяется предельно короткодействующим контактным взаимодействием, одинаковым для всех типов точечных дефектов в сплаве независимо от их электронной структуры.

Рассмотрим свойства общего решения уравнения (43) для той же самой задачи в модели **М1**:

$$u_i(\mathbf{r}) = A \frac{1}{r^3} x_i - \frac{n_0}{8\pi\mu} \int_V \left\{ \left(\delta_{ij} \nabla_l \nabla_l - \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \nabla_i \nabla_j \right) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right\} F_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (49)$$

Здесь λ и μ – коэффициенты Ламе [26, 30]; интегрирование ведется по всему объему материала V . Отсюда находим выражение для распределения дилатации, создаваемое одиночным точечным дефектом в материале:

$$\text{div}\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{n_0}{\lambda + 2\mu} V_{AB}(\mathbf{r}). \quad (50)$$

Слагаемое с δ -образной особенностью здесь отсутствует, так как атомы примеси в модели **М1** имеют конечные размеры и точка $\mathbf{r} = 0$ становится недоступной для деформационного поля дефекта. Поскольку принцип дальнего действия физически нереален, в выражениях (49), (50) константа B положена равной нулю. Выражение (49) позволяет удовлетворить граничным условиям на внешней поверхности изотропной сферы подбором подходящего значения константы A .

Используя формулу (50), легко показать, что два одиночных точечных дефекта, расположенных в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 изотропной среды, имеют ненулевую энергию взаимодействия:

$$E(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = K \left(\frac{n_0}{\lambda + 2\mu} \right)^2 \int_V V_{AB}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}') V_{AB}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}' \quad (51)$$

и действуют друг на друга с силой

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = -\text{grad}E(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (52)$$

Здесь K – модуль изотермического сжатия среды.

Таким образом, модель **М1** дает вполне реалистичное описание взаимодействия одиночных точечных дефектов.

Решение уравнения (44) позволяет рассчитать коэффициент концентрационного расширения решетки сплава α_0 в наиболее общем виде:

$$\alpha_0 = \frac{1}{cV} \left\langle \int_V \text{div}\hat{\mathbf{U}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\rangle, \quad (53)$$

где

$$\text{div}\hat{\mathbf{U}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} \text{div}\mathbf{u}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \hat{c}_B(\mathbf{m}) \quad (54)$$

– локальная дилатация, создаваемая неоднородным распределением концентрации примеси в сплаве.

6.5. Особенности расчета деформационных полей сплавов в системе отсчета S_1

Как уже отмечалось, в системе координат S_1 удобно анализировать внутренние напряжения, генерируемые в сплавах всей подсистемой точечных дефектов. В этой системе отсчета основным инструментом исследований становится уравнение (44), второе слагаемое которого должно быть представлено в следующем виде:

$$f_i(\mathbf{r}) = n_0 \sum_{\mathbf{m}} F_i(\mathbf{r} - \mathbf{m}) (\hat{c}_B(\mathbf{m}) - c). \quad (55)$$

Выражение (41) для тензора напряжений не изменяется, но тензор упругих постоянных в этом случае начинает зависеть от однородной деформации $\boldsymbol{\varepsilon}_0$, связанной с концентрационным расширением решетки основного металла. Для изотропной среды

$$\varepsilon_{0,ij} = \alpha_0 \delta_{ij}, \quad \{i, j = 1, 2, 3\}. \quad (56)$$

Здесь δ_{ij} – компоненты единичного симметричного тензора второго ранга. Зависимость $\lambda_{ijkl}(\varepsilon_0)$ можно вычислить по формулам (74) (см. Приложение).

Рассмотрим изменения в энергии взаимодействия двух отдельно взятых точечных дефектов в сплавах со средней концентрацией примеси c . В этом случае формула (51) принимает иной вид:

$$E(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = K \left(\frac{n_0(1-c)}{\lambda + 2\mu} \right)^2 \int_V V_{AB}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}') V_{AB}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}'. \quad (57)$$

Это означает, что концентрационное расширение решетки может изменять парную энергию взаимодействия атомов примеси. Этот эффект может оказаться существенным при анализе структуры сегрегаций примеси на нанограницах материала.

Подстановка решений уравнения (44), (55) в гамильтониан (31),(37) дает возможность сохранить микроскопический характер исследований свойств материалов. Такой подход может оказаться полезным при исследовании флуктуационных вкладов в деформационное взаимодействие примеси. Эти вклады следует учитывать при анализе процессов фазовых превращений второго рода, спинодального распада и явлений хрупко-вязкого перехода.

6.6. Континуальные модели химически неоднородных сплавов

Микроскопическую модель (31) с точной локализацией атомов в узлах кристаллической решетки физически нереальна, поскольку атомы вещества всегда имеют конечные размеры. Эту модель можно уточнять разными способами. Прямой метод состоит в расчете поправок в потенциалы межатомных взаимодействий, учитывающих конечные размеры атомных электронных оболочек. Однако на этом пути возникают значительные трудности, связанные с анализом электронных атомных спектров в химически неоднородной среде со случайными распределениями примеси. Более простой метод состоит в построении континуальных моделей сплавов.

Введем плотность вероятности распределения координат \mathbf{r} атома сорта B по объему каждой элементарной ячейки Ω_n с номером \mathbf{n} : $\hat{c}_B \xi(\mathbf{r}-\mathbf{n})$. Здесь положительно определенная непрерывная функция, принимающая максимальное значение на узле B объема ячейки, должна быть нормирована на единицу:

$$\int_{\Omega_n} \xi(\mathbf{r}-\mathbf{n}) d\mathbf{r} = 1. \quad (58)$$

С помощью этой функции можно определить плотность распределения атомов сорта B :

$$n_B(\mathbf{r}) = \sum_n \hat{c}_B \xi(\mathbf{r}-\mathbf{n}). \quad (59)$$

Распределение $n_B(\mathbf{r})$ – случайная, в общем случае кусочно-непрерывная функция, определенная во всем объеме сплава. Аналогичными свойствами обладает плотность атомов сорта A в произвольной точке \mathbf{r} объема сплава:

$$n_A(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_B(\mathbf{r}). \quad (60)$$

Здесь непрерывная функция $n(\mathbf{r})$ – плотность распределения узлов кристаллической решетки.

В системе отсчета $\mathbf{S0}$ гамильтониан (31) сплава будет иметь вид

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \int_V \{ W_{AA}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_A(\mathbf{r}) n_A(\mathbf{r}') + 2W_{AB}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_A(\mathbf{r}) n_B(\mathbf{r}') + W_{BB}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_B(\mathbf{r}) n_B(\mathbf{r}') \} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (61)$$

Выражение (61) теперь описывает континуальную среду с нецентральной межатомным взаимодействием, сохраняющую симметрию кристаллической решетки со случайным неоднородным распределением примеси. Оно позволяет получить различные варианты моделей, описывающих поведение сплавов. К примеру, если в нем положить $\xi(\mathbf{r}-\mathbf{n}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{n})$, получим микроскопическую модель (31). При выборе функции $\xi(\mathbf{r}-\mathbf{n})$ в виде

$$\xi(\mathbf{r}-\mathbf{n}) = \begin{cases} 1, & \text{при } \mathbf{r} \in \Omega_n \\ 0, & \text{при } \mathbf{r} \notin \Omega_n \end{cases} \quad (62)$$

сплав заменяется континуальной (в общем случае анизотропной) средой наиболее простого вида, сохраняющей дискретные случайные расположения примесных атомов в объеме кристалла. Обозначим эту модель символом **M2**.

Локальная объемная деформация в этой модели определяется формулой

$$\langle \text{div} \hat{\mathbf{U}}(\mathbf{r}) \rangle = n_0 \int_V \text{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') c(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad c(\mathbf{r}) = \langle \tilde{c}_B(\mathbf{r}) \rangle, \quad (63)$$

где n_0 – плотность атомных узлов в решетке; $\tilde{c}(\mathbf{r}) = n_B(\mathbf{r}) / n_0$ – локальная концентрация примеси в сплаве.

Выражение (63) позволяет более точно, чем в модели **M0**, описывать свойства концентрационного расширения решетки в химически неоднородных средах. Действительно, в модели **M0** локальная объемная деформация сплава

$$\langle \text{div} \hat{\mathbf{U}}(\mathbf{r}) \rangle = \alpha_0 c(\mathbf{r}). \quad (64)$$

Различия в физическом смысле формул (63) и (64) можно понять, перейдя в них к Фурье-образам соответствующих величин. Для выражения (63) получим

$$\langle \text{div} \hat{\mathbf{U}}(\mathbf{r}) \rangle = d_0 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} d_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}\}, \quad d_{\mathbf{k}} = \alpha_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}, \quad d_0 = \alpha_0 c. \quad (65)$$

Коэффициенты $d_{\mathbf{k}}$ в разложениях (64) равны амплитудам статических волн дисторсии, соответствующих волновому вектору \mathbf{k} , который определяет длину волны этих волн $\lambda_{\mathbf{k}} = |\mathbf{k}| / 2\pi$ [34]. Величины $c_{\mathbf{k}}$ принято называть амплитудами концентрационных волн [26,27].

Коэффициент α_0 можно определить через производную от амплитуды дисторсионной волны с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ по амплитуде волны c . Это правило можно распространить на все волновые векторы и определить коэффициенты концентрационного расширения $\alpha_{\mathbf{k}}$ материала для концентрационных волн с $\mathbf{k} \neq 0$. В модели **M0** все $\alpha_{\mathbf{k}} = \alpha_0$ для любого значения \mathbf{k} . Для модели **M2** имеем

$$\alpha_{\mathbf{k}} = \partial d_{\mathbf{k}} / \partial c_{\mathbf{k}} = \frac{n_0^2}{\lambda + 2\mu} V_{AB,\mathbf{k}}, \quad (66)$$

где $V_{AB,\mathbf{k}}$ – Фурье-образ потенциала $V_{AB}(\mathbf{r})$. Это означает, что характеристики локального концентрационного расширения материалов существенно зависят от размеров концентрационных неоднородностей и не могут быть фиксированы изначально, как это делается в модели **M0**.

Для коэффициента α_0 в модели **M2**, используя выражение (50), получим

$$\alpha_0 = \frac{1}{cV} \frac{n_0^2}{\lambda + 2\mu} \int_V V_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (67)$$

Учитывая, что потенциал $V_{AB}(\mathbf{r})$ быстро спадает с расстоянием и плавность макроскопических распределений $c(\mathbf{r})$, это выражение можно представить в виде

$$\alpha_0 = \frac{n_0^2}{\lambda + 2\mu} V_{AB,0}, \quad V_{AB,0} = \int_V V_{AB}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (68)$$

Таким образом, на основе формул (61), (62) можно построить достаточно простую континуальную модель сплава, сохраняющую основные черты дискретности случайных распределений атомов примеси по ячейкам кристаллической решетки любой симметрии.

Выводы

1. Представленные в работе модели позволяют достаточно подробно исследовать большинство структурно-фазовых превращений, протекающих при пластическом деформировании наноструктурированных материалов под давлением.

2. Основной причиной возникновения избыточного объема у дислокаций является асимметрия поведения потенциалов межатомных взаимодействий при растяжении и сжатии кристаллической решетки материалов

3. Избыточный объем отдельных дислокаций в скоплениях может изменяться в широких пределах в зависимости от структуры и размера скопления

4. Влияние внешнего давления на процессы формирования и разрушения наноструктуры в пластически деформируемых металлах и сплавах обусловлено наличием у дефектов кристаллической структуры избыточного объема.

5. На начальных этапах формирования наноструктуры металлов и при пониженных температурах деформирования внешнее давление является основным фактором, определяющим скорости процессов формирования субструктуры и превращения ее в систему большеугловых границ общего типа.

6. При повышенных температурах деформирования давление способствует развитию процессов динамической рекристаллизации, формирующих основные элементы наноструктуры материала

7. При достаточно малых размерах нанокристаллитов давление является важным фактором формирования наноструктуры металлов и сплавов. Его влияние на процессы деформирования может приводить к преобразованию структуры большеугловых границ общего типа в структуру специальных границ.

8. Сжимающее давление должно способствовать развитию процессов динамической рекристаллизации при пластическом деформировании рентгено-аморфного структурного состояния металлов и сплавов, по-

скольку эти процессы всегда направлены в сторону уменьшения общего объема материала.

9. При деформировании предварительно отожженных металлов сжимающее давление препятствует образованию больших дислокационных скоплений, способствующих зарождению и росту микротрещин.

10. Сжимающее давление может ускорять процессы зарождения микротрещин. Однако оно эффективно подавляет процессы распространения и роста присутствующих в металле микротрещин раскола и при определенных условиях может способствовать образованию пор на стыках зерен мелкокристаллических и наноструктурированных материалов.

11. Учет нелокальной зависимости деформационного взаимодействия атомов примеси позволяет построить достаточно простые континуальные модели сплавов, сохраняющие основные черты дискретности случайных распределений атомов примеси по ячейкам кристаллической решетки любой симметрии.

12. Координатную зависимость нелокального деформационного взаимодействия примесей в сплавах можно представить в виде свертки потенциалов межатомных взаимодействий.

13. Коэффициент концентрационного расширения кристаллической решетки в химически неоднородных сплавах имеет нелокальную координатную зависимость.

Приложение

Наиболее общий подход к исследованию упругих свойств материалов в рамках нелинейной теории необратимых деформаций предложен в работе [13]. Он основан на использовании континуальной модели Дебая в многопараметрическом приближении Грюнайзена [34]. Однако возможен более простой вариант этой теории, использующий однопараметрическое приближение Грюнайзена [35]. Приведем краткий вывод формулы (5) в этом приближении.

Зависимость давления от объема материала определим из соотношения [5]

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (69)$$

K – модуль изотермического сжатия. Полагая здесь $V = V_0 / (1 - \varepsilon)$, $\varepsilon < 1$, получим

$$dp = -Kd\varepsilon / (1 - \varepsilon). \quad (70)$$

В уравнении (70) следует учесть, что модуль изотермического сжатия зависит от параметра ε : $K = K(\varepsilon)$. В однопараметрическом приближении постоянная Грюнайзена для всех длин волн определена соотношением

$$\gamma = -\partial \ln \omega_j(\mathbf{k}) / \partial \ln V. \quad (71)$$

Здесь $\omega_j(\mathbf{k}) = c_j k$ и c_j ($j = l, t$) – соответственно частота и скорость распространения продольной (l) и поперечной (t) ветвей акустических колебаний кристаллической решетки, k – модуль волнового вектора \mathbf{k} . В длинноволновой области спектра скорости распространения колебаний связаны с модулем K и коэффициентом Пуассона σ [36]:

$$c_l^2 = \frac{3K(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)}; c_t^2 = \frac{3K(1-2\sigma)}{2\rho(1+\sigma)}. \quad (72)$$

Интегрируя выражения (71) для обеих ветвей, получим

$$c_j^2(\varepsilon) = c_j^2(0)(1-\varepsilon)^{2\gamma}, \quad j = (l, t). \quad (73)$$

Совместно с формулами (70) это дает

$$K(\varepsilon) = K_0(1-\varepsilon)^{2\gamma+1}; \quad \sigma(\varepsilon) = \sigma_0. \quad (74)$$

После интегрирования выражения (70) имеем

$$p(\varepsilon) = \frac{K_0}{2\gamma+1} \left\{ (1-\varepsilon)^{2\gamma+1} - 1 \right\}. \quad (75)$$

Благодарность

Работа выполнена в рамках НИР рег. № АААА-А17-117022250038-7

Acknowledgment

The work was supported by the Scientific and Research Project No. АААА-А17-117022250038-7.

Библиографический список

- Estrin E., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science / Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – P. 782–817.
- Васильев Л.С., Корзников А.В. Неравновесные кооперативные явления и процессы при интенсивном пластическом деформировании металлов и сплавов. I. Деформационно-индуцированные структурные превращения // Деформация и разрушение материалов. – 2014. – № 3. – С. 2–11.
- Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. – М.: Металлургия, 1982. – 584 с.
- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. – 389 с.
- Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
- Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Избыточный объем материалов с дислокациями // ФММ (в печати).
- Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. – 598 с.
- Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир, 1967. – 643 с.
- Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.
- Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. – М.: Мир, 1985. – 352 с.
- Henager C.H.Jr., Hoagland R.G. Dislocation core fields and forces in FCC metals // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 50. – P. 1091–1095.
- Clouet E., Ventelon L., Willaime F. Dislocation Core Energies and Core Fields from First Principles // Phys. Rev. Letters. – 2009. – Vol. 102. – 055502. – P. 1–4.
- Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Упругие свойства, внутренние напряжения и свободный объем наноматериалов // ФММ. – 2017. – Т. 118, № 7. – С. 735–742.
- Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 2. – М.: Наука, 1970. – 568 с.
- Рихтмайер Р. Принципы современной математической физики. – М.: Мир, 1982. – 488 с.
- Штремель М.А. Прочность сплавов. I. Дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. – 277 с.
- Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. – М.: Металлургия, 1971. – 496 с.
- Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics. Vol. 26. Diffusion in Solid Metals and Alloys. Ed. H. Mehrer. – Berlin-Heidelberg–New York–London–Paris–Tokyo–HongKong–Barcelona: Springer-Verlag, 1990. – 747 p.
- Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, К.Н. Агафонов, В.А. Зеленский, С.И. Аверин // Металлы. – 2005. – № 3. – С. 95–97.
- Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Механизм образования избыточного объема в однокомпонентных нанокристаллических материалах // Физическая мезомеханика. – 2017. – Т. 20, № 2. – С. 50–60.
- Структура межкристаллитных и межфазных границ / В.М. Косевич, И.М. Иевлев, Л.С. Палатник, А.И. Федоренко. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
- Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М.: Мир, 1974. – 496 с.
- Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Влияние давления на процессы формирования и эволюции наноструктуры в пластически деформируемых металлах и сплавах // ФММ (в печати).
- Наблюдение аморфно-кристаллических фазовых переходов при мегапластической деформации сплава Ti50Ni25Cu25 / Г.И. Носова, А.В. Шалимова, Р.В. Сундеев, А.М. Глезер [и др.] // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 6. – С. 1111–1118.
- Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. – М.: Металлургия, 1981. – 168 с.
- Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука. 1974. – 383 с.
- Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.
- Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979. – 363 с.
- Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
- Физическое металловедение. – Т. 2. – М.: Металлургия, 1987. – 620 с.
- Штремель М.А. Прочность сплавов. II. Деформация. – М.: Изд-во МИСИС, 1997. – 527 с.

32. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 247 с.
33. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. – М.: Наука, 1972. – 280 с.
34. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 2. – М.: Мир, 1979. – 422 с.

References

1. Estrin E., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: a wealth of challenging science. *Acta Materialia*, 2013. vol. 61. P. 782-817
2. Vasil'ev L.S., Korznikov A.V. Neravnovesnye kooperativnye yavleniya i processy pri intensivnom plasticheskom deformirovani metallov i splavov. I. Deformacionno-inducirovannye strukturnye prevracheniya. [The nonequilibrium cooperative phenomena and processes at intensive plastic deformation of metals and alloys. I. The deformation induced structural transformations.]. *Deformatciya i razruchenie materialov*, 2014, no. 3, pp. 2-11.
3. Polukhin P.I., Gorelik S.S., Vorontsov P.I. Fizicheskie osnovy plasticheskoy deformatcii. [Physical bases of plastic deformation]. *Moscow, Metallurgy*, 1982, 584 p.
4. Valiyev R. Z., Alexandrov I. V. Ob'emnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoystva. [Volume nanostructural metal materials: receiving, structure and properties] *Moscow, IKTS «Akademkniga»*, 2007, 389 p.
5. Bokstein B.S., Kopetsky Ch.V., Shvindlerman L.S. Termodinamika i kinetika granic zeren v metallakh. [Thermodynamics and kinetics of borders of grains in metals]. *Moscow, Metallurgy*, 1986, 224 p.
6. Vasil'ev L.S., Lomaev S.L.. The excess volume of materials with dislocations. *The Physics of Metals and Metallography*. (In the print)
7. Hirth J., Lothe J. Theory of dislocations. Oslo University, McGraw-Hill Book Comp. *New York-St.Louis-San Francisco-London-Sidney*. 1972, 598 p.
8. Friedel J. Dislocations. Pergamon Press. *Oxford-London-Edinburgh-New York-Paris-Frankfurt*, 1964, 643 p
9. Vladimirov V.I. Fizicheskaya priroda razrucheniya metallov. [Physical nature of destruction of metals]. *Moscow: Metallurgy*, 1984. 280 p.
10. Teodosiu C. Elastic models of crystal defects. *Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York*, 1982, 352 p..
11. Henager C.H.Jr., Hoagland R.G. Dislocation core fields and forces in FCC metals. *Scripta Materialia*, 2004, no. 50, pp.1091–1095.
12. Clouet E., Ventelon. L., Willaime F. Dislocation Core Energies and Core Fields from First Principles. *Phys. Rev. Letters* 102, 2009, 055502, pp. 1-4.
13. Vasil'ev L.S., Lomaev S.L. Elastic properties, internal stresses and excess volume of nanomaterials. *The Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 7, pp. 700-706.
14. Sedov L. I. *Mechanika sploschnoy sredy*. [Mechanics of the continuous environment]. *Moscow, Science*, 1970, vol. 2, 568 p.
15. Richtmyer R. Principles of advanced mathematical physics. *Springer-Verlag, New York-Heidelberg-Berlin*, 1978, vol. 1, 488 p.
16. Shtremel M. A. Prochnost splavov, I. Defecty rechetki. [Durability of alloys, I. Defects of a lattice]. *Moscow, Metallurgy*, 1982. 277 p.
17. Bokstein S. Z. Stroenie i svoystva metallicheskich splavov. [Structure and properties of metal alloys]. *Moscow, Metallurgy*, 1971. 496 p.
18. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics. V. 26. Diffusion in Solid Metals and Alloys. Ed.: H. Mehrer. *Springer-*

35. Займан Дж. Принципы твердого тела. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
36. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 248 с.

Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona, 1990, 747p.

19. Alymov M.I., Ankudinov A.B., Agafonov K.N., Zeleny VA., Averin S. I. Vliyanie razmera zerna na plotnoct ob'emnykh nanokristallicheskich materialov. [Influence of the size of grain on density of volume nanocrystal materials]. *Metals*, 2005, no. 3, pp. 95-97.
20. Vasil'ev L.S., Lomaev S.L. Mechanizm obrazovaniya izbytochnogo ob'ema v odnokomponentnykh nanokristallicheskich materialakh [The mechanism of formation of excess volume in unicomponent nanocrystal materials]. *Physical mesomechanics*, 2017, vol. 20, no. 2, pp. 50-60.
21. Kosevich V.M., Iyevlev I.M., Palatnik L.S., Fedorenko A.I. Struktura mezhkristallitnykh i mezhfaznykh granic. [Structure of intercrystalline and interphase borders]. *Moscow, Metallurgy*, 1980. 256 p.
22. Kelly A., Groves G.W. Crystallography and crystals defects. *Longman. London*, 1970, 496 p.
23. Vasil'ev L.S., Lomaev S.L.. Influence of pressure on the processes of formation and evolution of nanostructures in plastically deformable metals and alloys. *The Physics of Metals and Metallography*. (In the print)
24. Nosova G.I., Shalimova A.V., Sundeev R.V., Glezer A.M., etc. Nablyudenie amorfno-kristallicheskich fazovykh perehodov pri megaplasticheskoy deformatcii splava Ti50Ni25Cu25 [Observation of amorphous and crystal phase transitions at megaplastic deformation of a alloy Ti50Ni25Cu25]. *Kristallografiya*, 2009, vol. 54, no. 6. pp. 1111-1118.
25. Novikov I.I., Portnoy V.K. Sverchplastichnosty splavov s ultramelkim zernom. [Superplasticity of alloys with an ultrafine grain]. *Moscow, Metallurgy*, 1981, 168 p.
26. Khachatryan A.G. Teoriya fazovykh prevratchniy i struktura tverdykh rastvorov. [Theory of phase transformations and structure of solid solutions]. *Moscow: Science*, 1974, 383 p.
27. Krivoglas M.A. Teoriya rasseyaniya rentgenovskikh luchey i teplovykh neytronov realnyvi krisyallami. [Theory of dispersion of X-rays and thermal neutrons real crystals]. *Moscow, Science*, 1967, 336 p.
28. Smirnov A.A. Teoriya splaviv vnedreniya. [Theory of alloys of introduction]. *Moscow, Science*, 1979, 363 p.
29. Christian J.W. The theory of transformations in metals and alloys. Part 1. *Pergamon Press. Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig*, 1976, 806 p.
30. Physical metallurgy. V.2. *North-Holland Physics Publishing. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo*, 1985, 620 p.
31. Shtremel M.A. Prochnosty splavov. II. Deformatciya [Durability of alloys. II. Deformation], *Moscow, MISIS*, 1997, 527 p
32. Eshelby J. Continual theory of dislocations. *Pergamon Press. Oxford-London- New York*, 1963, 247 p.
33. Kosevich A.M. Osnovy mehaniki kristallicheskoy rechetki. [Fundamentals of mechanics of a crystal lattice]. *Moscow, Science*. 1972, 280 p.
34. Ашкрофт Н., Мермин Н. Solid state physics. *New York-Chicago-Sidney*, 1979, vol.2, 422 p.
35. Ziman J.M.. Principles of the solid state. *Cambridge*, 1972, 472 p.
36. Landau L.D., Lifshits E.M. Teoriya uprugosty. [Elastic theory]. *Moscow: Science*, 1987. 248 p.