

# ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ\*

М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

E-mail: ovidko@def.ipme.ru

<http://www.ipme.ru/ipme/labs/ltdm/ovidko.htm>

УДК 539.2; 539.3; 548.4

*Представлен обзор теоретических моделей, описывающих предел текучести и особенности пластической деформации в нанокристаллических материалах. Особое внимание уделяется тем моделям, которые нацелены на объяснение аномальных зависимостей Холла-Петча, когда вместо ожидаемого упрочнения материала по мере измельчения зерна наблюдается его разупрочнение. Рассмотрены два основных подхода к описанию таких отклонений: первый основан на композитных моделях и использовании различных правил смеси, второй исходит из анализа микроскопических (физических) механизмов пластической деформации в нанокристаллических материалах. Обсуждаются модельные представления о локализации пластического течения и о ротационной деформации в таких материалах.*

## ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных высоких технологий построено на использовании новых материалов. Внедрение этих материалов в различные отрасли индустрии приводит к динамичному промышленному росту в развитых странах. В последние годы все большее внимание привлекают наноструктурные материалы, которые, благодаря своим структурным особенностям, обладают целым рядом уникальных свойств и имеют огромные перспективы разнообразного технологического применения [1–13]. Возможности наноструктурных материалов

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-02-16853), Офиса морских исследований США (the Office of US Naval Research, проект N00014-01-1-1020), программы “Интеграция” (грант Б0026), программы РАН “Структурная механика материалов и конструкций” и программы “Физика твердотельных наноструктур” Минпрома России.

преобразовывать существующие технологии не имеют аналога. Особенно выделяются замечательные механические свойства нанокристаллических (нанозернистых) материалов, которые существенно отличаются от свойств обычных крупнозернистых поликристаллов. Нанокристаллические материалы (НКМ) обладают исключительно высокой прочностью и хорошей выносливостью [12–14], необходимыми для самых разных конструкций. В то же время, многие НКМ довольно пластичны. Например, нанокристаллические керамики обычно становятся сверхпластичными при меньших температурах и больших скоростях деформации, чем их обычные мелкозернистые аналоги [15, 16].

Специфические особенности деформационных процессов в НКМ проявляются в отклонениях от известных законов, связывающих свойства поликристаллических материалов с размером их зерна. Классический закон Холла-Петча [17, 18] описывает соотношение между пределом текучести  $\tau$  и размером зерна  $d$  поликристаллического материала:

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

где  $\tau_0$  – некоторое напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле, а  $K$  – материальная константа, часто именуемая “коэффициентом Холла-Петча”. Этот закон хорошо выполняется для поликристаллов с размером зерна, большим 1 микрометра. Если свести известные из экспериментов значения пределов текучести разных материалов на одну диаграмму  $(\tau - \tau_0)/K - d^{-1/2}$ , как это сделано в работе [19], то станет видно, что показатель степени при  $d$  очень близок к значению  $-0,5$  для относительно крупнозернистых поликристаллов, и такое хорошее соответствие обычно сохраняется вплоть до очень мелкого зерна с размером порядка 100 нанометров. С появлением НКМ, т.е. поликристаллов с размером зерна от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, оказалось, что классический закон Холла-Петча (1) в таком диапазоне всегда, в той или иной мере, нарушается [20].

Детальный анализ экспериментальных зависимостей типа Холла-Петча (т.е. зависимостей вида  $\tau(d^{-1/2})$ ), полученных к настоящему времени для большого количества разных материалов, позволяет выделить следующие три характерные области размеров зерен: (I) область от монокристалла, когда размер зерна  $d$  совпадает с размером образца, до поликристалла с размером зерна порядка одного микрометра, в которой можно использовать классический закон Холла-Петча; (II) область изменения  $d$  примерно от 1 микрометра до 30 нанометров, в которой зависимость Холла-Петча приблизительно сохраняется, но отличается от классической тем, что показатель степени при  $d$  изменяется от классического значения  $-0,5$  до почти нулевого; (III) область очень малых  $d$  (не превышающих некоторого критического значения  $d^*$ , при котором коэффициент Холла-Петча становится приблизительно равен нулю), когда дальнейшее измельчение зерна уже или не дает упрочнения, или же дает разупрочнение. Хотя неко-

торые измерения из тех, на которых была основана такая классификация, по целому ряду причин [21] не могут считаться абсолютно надежными, она тем не менее постепенно становится общепринятой.

Специфические особенности зависимости предела текучести от размера зерна для НКМ обусловлены, естественно, их структурными особенностями, к основным из которых относятся сама наноскопичность структуры НКМ и предельно высокая объемная доля материала, приходящегося на границы зерен. Экспериментальный анализ структуры НКМ сильно осложнен тем, что характерный размер их основной структурной единицы – нанозерна – намного меньше длин волн видимого света, но больше размера отдельных молекул. Поэтому адекватное теоретическое описание зависимости предела текучести от размера зерна в НКМ, с одной стороны, способно существенно облегчить понимание тех процессов, которые лежат в основе взаимосвязи между структурой и свойствами наноструктурных твердых тел, а с другой стороны, может послужить основой для развития новых высоких технологий, использующих исключительные механические свойства НКМ.

В настоящее время причины отклонений от обычного классического закона Холла-Петча в НКМ являются предметом интенсивных дискуссий. Обобщая, можно разделить все предложенные на сегодня теоретические модели на две основные группы: первая – это модели, представляющие НКМ в виде двухфазных композитов, в которых роль компонентов (фаз) играют внутренние области нанозерен и их границы; вторая – это модели, описывающие эволюцию дефектов и зернограничных структур, с особым упором на специфику физических механизмов пластического течения (движение решеточных дислокаций, зернограничное проскальзывание, механизмы диффузионной пластичности) в НКМ. Модели первой группы имеют дело с осредненными механическими характеристиками и объемными долями внутризеренной и зернограничной фаз. Модели второй группы основаны на учете наноразмерного эффекта при описании обычных деформационных процессов, на анализе конкуренции между различными механизмами пластичности, а также на влиянии статистического распределения нанозерен по размерам на такую конкуренцию. Основная цель данной работы заключается в том, чтобы представить обзор теоретических моделей, описывающих процессы пластической деформации в НКМ, уделяя при этом особое внимание объяснениям отклонений от классического закона Холла-Петча.

Рассмотрим кратко основные аспекты теоретических моделей, посвященных описанию зависимости предела текучести НКМ от размера зерна. Все эти модели базируются на том, что основными структурными особенностями НКМ являются наноскопичность их структуры и высокое содержание зернограничной фазы. Это служит отправной точкой при анализе деформационного поведения НКМ. Однако далее в моделях разных групп используются различные методы описания пластической деформации и в качестве ключевых выделяются различные структурные факторы, которые, как предполагается, играют определяющую роль в формировании механизмов пластичности НКМ.

Некоторые модели основаны на идее о том, что основным механизмом пластической деформации остается движение решеточных дислокаций внутри нанозерен, которое из-за наноразмерного фактора становится несколько иным по сравнению с движением дислокаций в обычных крупнозернистых поликристаллах. В то же самое время, основой большинства моделей является признание более активной роли зернограничной фазы в реализации деформационных механизмов в НКМ, что отличает эти механизмы от действующих в крупнозернистых поликристаллах. Тогда получается, что при доминировании механизма движения решеточных дислокаций в крупнозернистом поликристалле границы зерен играют роль препятствий (упрочняющей фазы) для движения дислокаций (рис. 1, а), и рост объемной доли границ, который сопровождает измельчение зерна, ведет к упрочнению материала и выполнению классического закона Холла-Петча. Напротив, когда в случае НКМ ведущая роль переходит к зернограничной фазе (рис. 1, б), которая образует каналы для развития деформационных процессов (например, для скольжения зернограничных дислокаций), увеличение числа границ при измельчении зерна ведет к разупрочнению материала, и закон Холла-Петча перестает действовать. Теоретические модели такого типа отличаются друг от друга предположениями о различной природе механизмов пластичности по границам зерен и различным описанием конкуренции между этими механизмами и механизмом обычного внутризеренного движения решеточных дислокаций. С активной ролью границ зерен при воздействии наноразмерного фактора обычно связывают такие механизмы пластической деформации, как зернограничное проскальзывание и диффузионный массоперенос, осуществляемый в основном путем зернограничной диффузии.

Модели первой группы, представляющие НКМ в виде двухфазных композитов, описывают предел текучести  $\tau$  и другие механические свойства с помощью правил смеси. При таком подходе предел текучести НКМ представляется в виде некоторой взвешенной суперпозиции соответствующих пределов текучести внутризеренной и зернограничной фаз, которая сильно зависит от соотношения объемных долей этих фаз и, следовательно, от размера зерна  $d$ .

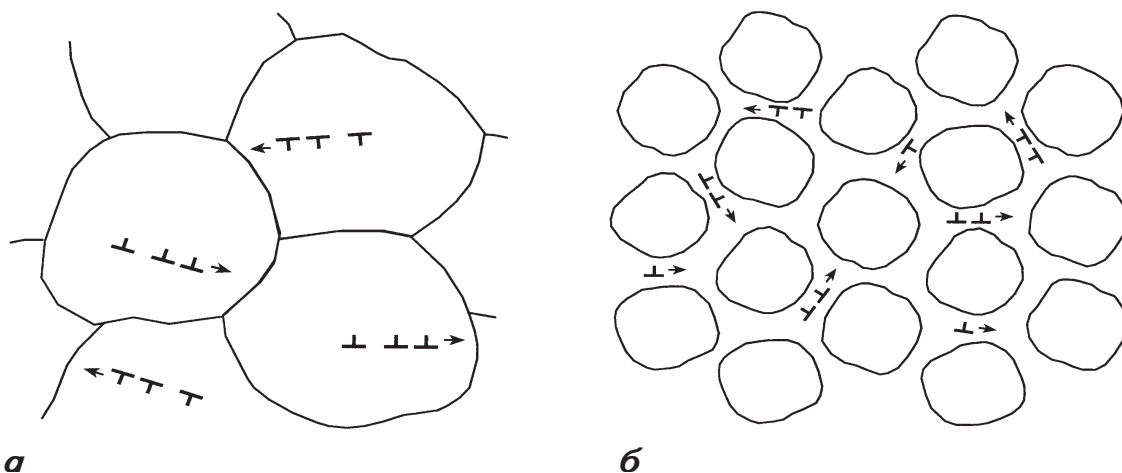


Рис. 1. Границы зерен (а) являются препятствиями для движения решеточных дислокаций в крупнозернистых поликристаллах и (б) служат каналами пластического течения в нанокристаллических материалах

Считается, что в области малых  $d$  предел текучести зернограничной фазы ниже, чем предел текучести внутризеренной фазы, и в этом случае правило смеси часто предсказывает такие отклонения от закона Холла-Петча, которые и наблюдаются в эксперименте. В этих моделях обычно не учитывают эволюцию дефектов и структуры границ зерен по мере изменения  $d$ , которая, вообще говоря, способна сильно воздействовать на деформационное поведение НКМ под нагрузкой. Однако в них уже заложено главное предположение об активной роли границ зерен, которые обеспечивают действие деформационных механизмов, отличных от обычного движения решеточных дислокаций во внутризеренной фазе. Теоретические модели этой группы подробно рассматриваются в разделе 1.

Модели второй группы прямо обращаются к физическим механизмам пластического течения в НКМ и сфокусированы на эволюции дефектов (решеточных дислокаций, зернограничных дислокаций, стыковых дисклинаций, вакансий), которые служат носителями пластического течения и трансформации зернограничных структур, сопровождающих деформационные процессы в НКМ. В таких моделях часто напрямую сравниваются основные характеристики этих механизмов. То есть, считается, что тот механизм, действие которого требует меньшего напряжения течения (или запасения меньшей энергии), является наиболее вероятным, а соответствующее значение напряжения течения рассматривается в качестве предела текучести данного НКМ. Существует модификация такого подхода, в которой для оценки предела текучести используется присущее большинству образцов НКМ распределение зерен по размерам. Здесь предполагается одновременное совместное действие различных механизмов деформации в разных локальных областях образца в зависимости от размера зерен в этих участках. Тогда можно получать осредненные с помощью распределения зерен по размерам механические свойства НКМ. В эту же группу теоретических моделей мы включаем и компьютерные модели, описывающие физические механизмы пластической деформации в НКМ и переходы от одних таких механизмов к другим по мере уменьшения размера зерна  $d$ . Обзор моделей этой группы представлен в разделе 2.

Как и в случае обычных поликристаллических материалов, пластическая деформация в НКМ может быть однородной или неоднородной. Особенности локализации пластической деформации важны для выявления деформационных механизмов, преобладающих в НКМ. Раздел 3 посвящен обсуждению теоретических модельных представлений о локализации пластического течения в НКМ.

Высокое содержание в НКМ границ зерен с присущими границам специфическими дефектами, зернограничными дислокациями и дисклинациями, иногда приводит к проявлению ротационной моды пластического течения, особенно в НКМ, изготовленных в сильно неравновесных условиях. В разделе 4 приводятся теоретические представления о ротационной деформации, которая осуществляется за счет консервативного движения диполей зернограничных дисклинаций, испускающих решеточные дислокации.

Раздел “Заключение” содержит общие замечания и выводы по обзору, а также те возможные направления дальнейших теоретических исследований пластической деформации в НКМ, которые на сегодня представляются наиболее интересными и актуальными.

## 1. ПРАВИЛА СМЕСИ ДЛЯ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ

Одним из наиболее распространенных способов описания соотношения Холла-Петча для наноструктурных тел стало использование различных “правил смеси”. Основная идея простейшего правила смеси состоит в том, что для оценки некоторой макроскопической физической величины, характеризующей составное тело как единое целое, берется осредненное значение, равное сумме соответствующих величин для отдельных компонентов тела, умноженных на объемные доли этих компонентов в составном теле. Более точные (но и более сложные) правила смеси получаются при учете геометрии взаимного расположения компонентов тела, а также их некоторых свойств. Наибольшего развития такие теории осреднения и вычисления макроскопических “эффективных” свойств составных тел получили в учении о композитных материалах (см., например, [22, 23]).

По-видимому, Кокс [24] был первым, кто решил воспользоваться аналогией между обычным поликристаллическим телом и композитным материалом. Действительно, пренебрегая взаимными разориентировками зерен, можно считать поликристалл композитом, состоящим из монокристаллической матрицы и межкристаллитных прослоек – включений. Полагая, что внутренние области зерна (матрица) имеют напряжение течения  $\tau_C$ , а приграничные области толщиной  $t$  – напряжение течения  $\tau_B$ , автор [24] получил по правилу смеси следующее напряжение течения поликристалла:

$$\tau_y = \tau_C + \frac{4t}{d} (\tau_B - \tau_C), \quad (2)$$

где  $d$  – размер зерна. Очевидно, в такой модели соотношение Холла-Петча не выполняется, поскольку вместо обычной зависимости  $\tau_y \sim d^{-1/2}$  выражение (2) дает  $\tau_y \sim d^{-1}$ . Заметим, однако, что это справедливо только до тех пор, пока  $\tau_C$  и  $\tau_B$  считаются постоянными и не зависят сами от размера зерна  $d$ . Ниже мы рассмотрим ряд моделей, где это условие не соблюдается или соблюдается только для  $\tau_B$ . В обзоре [25] отмечалось, что модель Кокса [24] может работать только при очень малых размерах зерен. Действительно, Янг и Коч [26], пытаясь найти причину большого разброса в результатах своих измерений микротвердости нанокристаллического Fe, обнаружили, что она с одинаковым успехом удовлетворяет как зависимости  $d^{-1/2}$ , так и зависимости  $d^{-1}$ .

Идея Кокса [24] о представлении поликристалла в виде композита получила развитие в работе Грязнова и др. [27], основной задачей которой было объяснить причины отклонения зависимости  $\tau_y(d)$  от закона Холла-Петча в области наноскопических размеров зерен. Такие отклонения наблюдались уже в первых экспериментах по определению микротвердости НКМ. Например, измерения, проведенные на нанокристаллических Ni [28, 29], TiO<sub>2</sub> [30–32], Cu [29, 33–35], медных сплавах [36], Pd [33–35], Co [29], Fe [26, 37], Ag [38, 39], сплавах TiN [40] и NiAl [41], а также – многофазных сплавах [42, 43], показали, что при измельчении зерна реально удается добиться повышения микротвердости в 2–7 раз для чистых металлов и в 2–4 раза для многофазных сплавов, а вовсе не в 100 раз, как следовало бы по закону Холла-Петча. Было показано, что слагаемое  $\tau_0$ , описывающее в этом соотношении трение кристаллической решетки, может увеличиться [26], а коэффициент Холла-Петча  $K$  – сильно уменьшиться [26, 34] и даже поменять знак [33, 37, 42–48]. Десять лет назад практически полностью отсутствовали теоретические модели процессов, способных привести к наблюдавшимся эффектам. Сведения о структуре и свойствах НКМ и межзеренных границ были весьма противоречивы. Активно обсуждался вопрос, не следует ли считать состояние материала в межзеренных границах новым состоянием материи, которое нельзя отнести ни к кристаллическому, ни к аморфному [49–55], поскольку оно демонстрировало полное отсутствие даже ближнего трансляционного порядка, характерного для аморфного и квазикристаллического состояний. Таким образом, в условиях отсутствия достоверных данных о структуре и механизмах пластической деформации в НКМ было решено построить обобщенный эмпирический аналог соотношения Холла-Петча, учитывающий характеристики текучести материалов нанозерна и межзеренной прослойки [27].

Следуя подходу Кокса [24], представим НКМ в виде композита, состоящего из монокристаллической матрицы и межкристаллитных прослоек – включений. Наблюдающееся на эксперименте соотношение характерных размеров нанозерен и межзеренных границ позволяет считать включения тонкими, хаотично расположенными и ориентированными пластинами. Равная вероятность всех возможных ориентаций включений дает возможность перейти к среде с изотропными эффективными свойствами. Моделируя включения сплюснутыми эллипсоидами, можно получить [22] эффективный модуль сдвига такого композита

$$G = G_m + c \frac{(G_m + \eta G_i)(G_i - G_m)}{G_i(1 + \eta)}, \quad (3)$$

где  $G_m$  – модуль сдвига матрицы,  $G_i$  – модуль сдвига включения,  $\eta = 0,5[1 + 3/(4 - 5\nu_i)]$ ,  $\nu_i$  – коэффициент Пуассона включения,  $c$  – объемная доля включений ( $c \ll 1$ ).

Выражение (3) было получено в предположении упругих матрицы и включений, причем соотношение их упругих модулей специально не оговаривалось [22]. Обычно оказывается [56], что предел текучести кристаллического материала прямо пропорционален его модулю сдвига. Положим, что пределы текучести матрицы  $\tau_m$ , включения  $\tau_i$  и эффективный предел текучести композита  $\tau_y$  связаны с соответствующими модулями сдвига линейными соотношениями

$$G_m = Q_m \tau_m, \quad G_i = Q_i \tau_i, \quad G = Q \tau_y, \quad (4)$$

где  $Q, Q_m, Q_i$  – безразмерные константы. Предположим также, что  $\tau_m$  и  $\tau_i$  связаны с характерным периодом структуры  $d$ , соответствующим размеру зерна НКМ, соотношениями типа закона Холла-Петча:

$$\tau_m = \tau_m^* + K_m d^{-k/2}, \quad \tau_i = \tau_i^* + K_i d^{-l/2}, \quad (5)$$

где  $k, l$  – натуральные числа.

Легко показать (например, для зерен в форме куба), что если толщина границы  $\delta \ll d$ , то объемную долю включений можно оценить как  $s \approx 3\delta/d$ . Тогда подстановка выражений (4) и (5) в (3) дает следующую эмпирическую зависимость эффективного предела текучести композита от периода структуры  $d$  [27]:

$$\begin{aligned} \tau_y = & \frac{Q_m}{Q} (\tau_m^* + K_m d^{-k/2}) + 3 \frac{(1-\eta)Q_m \tau_m^* + \eta Q_i \tau_i^*}{(1+\eta)Q} \delta d^{-1} + \\ & + 3 \frac{1-\eta}{1+\eta} \frac{Q_m}{Q} K_m \delta d^{-(1+k/2)} + 3 \frac{\eta}{1+\eta} \frac{Q_i}{Q} K_i \delta d^{-(1+l/2)} - \\ & - 3 \frac{\delta (Q_m)^2}{(1+\eta)Q Q_i} \frac{(\tau_m^*)^2 + 2\tau_m^* K_m d^{-k/2} + (K_m)^2 d^{-k}}{\tau_i^* d + K_i d^{(1-l/2)}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Полученное выражение является довольно общим и пока не предусматривает определенного механизма пластичности матрицы и включения. Однако, в целях упрощения дальнейшего анализа удобно выбрать конкретные значения для параметров  $k$  и  $l$ . Здесь уже необходимо отталкиваться от какого-нибудь из известных физических механизмов, определяющих в той или иной ситуации предел текучести каждой из фаз. Допустим, что  $\tau_m$  и  $\tau_i$  контролируются напряжениями в головах дислокационных скоплений, соответственно двух видов. Скопления первого вида расположены в матрице и поджаты к границам раздела матрица/включение. Скопления второго вида залегают в самих межзе-



ренных границах и оказываются поджаты к тройным стыкам этих границ или к другим препятствиям, лежащим в границах. Заметим, что наличие дислокаций в границе обеспечивает возможность межзеренного проскальзывания. Характерные размеры скоплений того и другого вида имеют порядок  $d$ , поэтому и для матрицы, и для включения мы можем выбрать обычные зависимости Холла-Петча с параметрами  $k = l = 1$ .

Рассмотрим теперь соотношения величин  $\tau_m^*$ ,  $\tau_i^*$ ,  $K_m$  и  $K_i$ . Если основным отличием материала включения от материала матрицы является пониженная атомная плотность включения, то естественно предположить, что  $\tau_i^* \approx q\tau_m^*$  и  $K_i \approx pK_m$ , где  $q$  и  $p$  – безразмерные константы  $< 1$ . Очевидно, чем ниже атомная плотность границы, тем меньше  $q$  и  $p$ .

Наконец, положим для простоты  $Q \approx Q_i \approx Q_m$ . Тогда (6) преобразуется к виду [27]

$$\begin{aligned} \tau_y = \tau_m^* + K_m d^{-1/2} - \frac{3}{1 + \eta} \frac{\delta}{d} (q\tau_m^* d + pK_m d^{1/2})^{-1} \times \\ \times \{ [1 - q(1 - \eta + \eta q)] (\tau_m^*)^2 d + [1 - p(1 - \eta + \eta p)] K_m^2 + \\ + [2 - q(1 - \eta + \eta p) - p(1 - \eta + \eta q)] \tau_m^* K_m d^{1/2} \}. \end{aligned} \quad (7)$$

Рассмотрим подробнее третье слагаемое в (7), обусловленное представлением межзеренной границы в виде прослойки конечной толщины со своими характеристиками упругости и пластичности. Полагая, что значение коэффициента Пуассона лежит в интервале 0,2–0,4, получаем для  $\eta$  оценку  $1 \leq \eta \leq 1,25$ . Пусть для простоты  $\eta \approx 1$ . Далее, разница в атомной плотности межзеренных границ и внутризеренного материала может достигать 30% [57–59]. Известно, что в таких случаях (например, при высокой пористости) основные механические свойства материала (модуль Юнга, предел прочности, предел усталости) снижаются в 4–5 раз по сравнению с характеристиками компактного тела [60]. Поэтому для  $q$  и  $p$  справедливы оценки  $q \approx p \approx 0,2$ .

При таких значениях параметров  $\eta$ ,  $q$  и  $p$  третье слагаемое в (7) оказывается положительным и вычитается из  $\tau_m^*$ , т.е. как и следовало ожидать, межзеренные прослойки с пониженной атомной плотностью снижают предел текучести композита. При этом (7) существенно упрощается

$$\tau_y = (\tau_m^* + K_m d^{-1/2}) \left( 1 - \frac{1 - q^2}{q} \frac{3\delta}{2d} \right). \quad (8)$$

Очевидно, что при построении такой зависимости в координатах  $\tau_y (d^{-1/2})$  классическая линейная зависимость будет оставаться таковой либо при больших  $d$ , либо при  $q \rightarrow 1$ . По мере измельчения зерна при  $q < 1$  наклон класси-

ческой прямой  $\tau_y(d^{-1/2})$  будет постоянно уменьшаться, пока  $d$  не достигнет некоторого критического значения  $d_{c1}$ , при котором эффективный коэффициент Холла-Петча поменяет знак. Критический размер  $d_{c1}$  легко определяется из условия максимума предела текучести  $\partial\tau_y/\partial(d^{-1/2}) = 0$ , которое дает

$$(d_{c1})^{-1/2} = -\frac{\tau_m^*}{3K_m} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2q}{\delta(1-q^2)}} \sqrt{1 + \frac{1-q^2}{q} \frac{(\tau_m^*)^2 \delta}{2K_m^2}}. \quad (9)$$

Учитывая обычные значения параметров  $\tau_m^*/K_m \approx 1-100 \text{ мм}^{-1/2}$  и  $\delta \approx 1 \text{ нм}$ , получаем следующую оценку для критического размера зерна  $d_{c1}$  [27]:

$$d_{c1} \approx 9\delta \frac{1-q^2}{2q} \left( 1 - 2 \frac{\tau_m^*}{K_m} \sqrt{\frac{\delta(1-q^2)}{2q}} \right)^{-1}. \quad (10)$$

На рис. 2 представлены кривые  $d_{c1}(q)$ , построенные по формуле (10) при  $\delta = 1 \text{ нм}$  с использованием данных для Ti [61], Cu [33], Fe [62], Ni [25] и Ag [63]. Соответствующие значения отношения  $\tau_m^*/K_m$  составляют 55,46, 26,26, 8,14, 4,35 и 3,91  $\text{мм}^{-1/2}$ . Пунктирная кривая получена по приближенной формуле  $d_{c1} \approx 9\delta(1-q^2)/(2q)$ , которую можно использовать для грубой оценки  $d_{c1}$  применительно практически к любому металлическому материалу. При  $q = 0,2$  эта формула дает размер зерна  $d_{c1} \approx 22\delta = 22 \text{ нм}$ , что соответствует объемной доле границ  $s \approx 0,12$ .

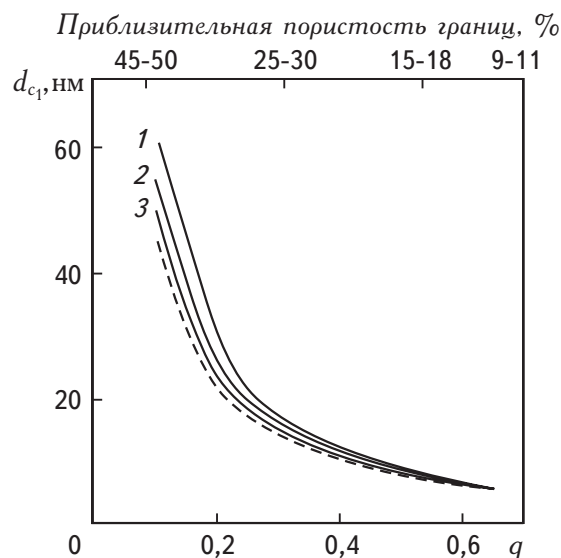


Рис. 2. Зависимость критического размера зерна в нанокристалле  $d_{c1}$  от параметра  $q$  для Ti (1); Cu (2); Fe, Ni, Ag (3) [27]; пунктиром показана приближенная зависимость, применимая к любому металлическому материалу. Соответствие между  $q$  и атомной плотностью грани взято из [60]

Данные экспериментов показывают довольно значительный разброс в значениях  $d_{c_1}$  для разных материалов, изготовленных по различным технологиям. В работах [42, 64–67] отмечались значения 8 [64], 11 [65–67], 25 [66, 67] и 45 нм [42], причем первое значение фиксировалось для полученных электроосаждением нанокристаллических сплавов Ni–1,2%Р с очень низкой пористостью, а остальные относились к многофазным материалам, изготовленным путем отжига аморфных сплавов. При этом авторы [42, 64] напрямую связывали падение микротвердости в области малых  $d$  с нанопорами, распределенными преимущественно по межзерненным границам и их тройным стыкам.

Используя выражение (8), можно определить другой критический размер зерна  $d_{c_2}$ , при котором предел текучести композита сравнивается с напряжением трения в матрице, т.е. когда  $\tau_y = \tau_m^*$ . Это произойдет [27] при

$$d_{c_2} \approx \frac{3}{2} \frac{1 - q^2}{q} \delta \approx \frac{d_{c_1}}{3}. \quad (11)$$

Например, при  $\delta = 1$  нм и  $q \approx 0,2$  получаем  $d_{c_2} \approx 7$  нм. Расчет объемной доли включений по несколько более точной, по сравнению с прежней, формуле  $c \approx 3d\delta / (d + \delta)^2$  дает для такого зерна величину  $c \approx 0,33$ .

Выражение (8) хорошо согласуется с различными, на первый взгляд противоречивыми, экспериментальными данными. Сравним, например, результаты приведенного расчета с данными работ [33] и [26]. Записав аналогичное (8) выражение для микротвердости  $H$  и подставляя в него соответствующие характеристики  $H_m^*$  и  $K_m$  для крупнозернистых Cu [33] и Fe [62], получаем наборы кривых  $H(d^{-1/2})$  (рис. 3), построенных для разных значений  $q$ .

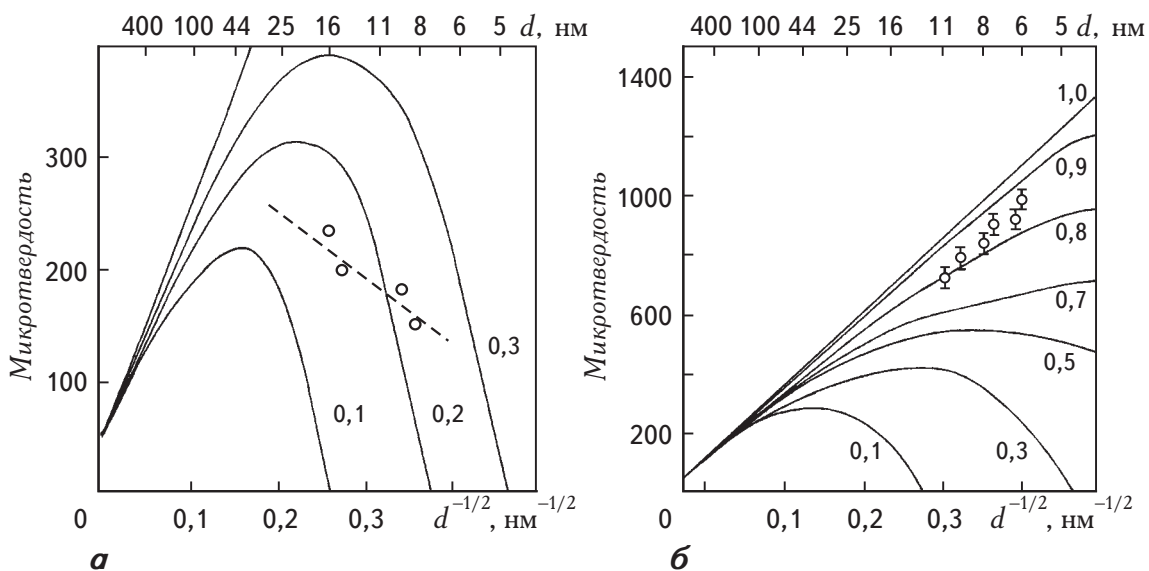


Рис. 3. Зависимость микротвердости от размера зерна для разных атомных плотностей границ (разных  $q$ ) в нанокристаллических Cu (а) и Fe (б) [27].

Значения  $q$  проставлены на кривых. Соединенные пунктиром экспериментальные точки взяты из работ [33] (а) и [26] (б)

Как видно, результаты [33] находятся в хорошем соответствии с убывающей ветвью зависимости  $H(d^{-1/2})$  при  $q = 0,2$ , отличаясь от расчетных значений на 25÷45% (рис. 3, а). Качественно иная, возрастающая зависимость из работы [26] хорошо ложится между расчетными кривыми, соответствующими значениям  $q = 0,8$  и  $q = 0,9$  (рис. 3, б). По-видимому, различие в зависимостях  $H(d^{-1/2})$ , полученных в [33] и [26], вызвано тем, что измерения проводились на образцах с качественно различным состоянием межзеренных границ. В работе [33] исследовались образцы, изготовленные компактированием медных нанопорошинок, конденсированных из газовой фазы. В этих образцах межзеренные границы формировались за счет припекания друг к другу поверхностей нанопорошинок. Естественно, что при такой технологии получения нанокompозита атомная плотность межзеренных границ оказывается пониженной. При испытаниях на микротвердость происходит предварительное уплотнение материала под индентором и плотность границ растет. Авторы [26] проводили измерения на отдельных порошинках размером  $\leq 1$  мкм, полученных размолотом в шаровой мельнице и имеющих нанокристаллическую структуру. В этом случае межзеренные границы формировались из стенок дислокационных ячеек в процессе длительного размолота железного порошка. При такой технологии получения НКМ естественно ожидать значительно большей атомной плотности межзеренных границ, чем в предыдущем случае (из рис. 3, б следует, что она отличалась от плотности внутривзеренного материала на 5÷7%).

Таким образом, авторы [27] показали, что при достаточно мелком зерне зависимости  $\tau_y(d^{-1/2})$  и  $H(d^{-1/2})$  могут существенно отличаться от закона Холла-Петча, согласуясь при этом с экспериментальными результатами. В рамках рассмотренного подхода разрешились противоречия, возникшие при сопоставлении экспериментальных данных разных авторов. Заключалось, что характер отклонений от закона Холла-Петча определяется состоянием межзеренных границ, их атомной плотностью и тем интервалом размеров зерен ( $d < d_{c1}$  или  $d > d_{c1}$ ), в котором производятся измерения.

Аналогичные расчеты, основанные на использовании правила смеси, проводились в работах [68–72]. Отличие состояло в том, что в качестве напряжения течения или микротвердости межзеренной фазы брались данные для близких по химическому составу аморфных материалов [68–71], учитывалась возможность существования клиновидных дисклинаций в нанокристаллитах [68, 69] или в тройных стыках межзеренных границ [72]. Основанием для подобных моделей служили два обстоятельства. Во-первых, исследования конца 80-х годов [49–55] показали, что атомы в межзеренных границах находятся в совершенно неупорядоченном состоянии, так что предполагалось, что характеристики межзеренной фазы окажутся в первом приближении достаточно близки к свойствам аморфного материала. Во-вторых, примерно в это же время появились первые аморфно-нанокристаллические композиты [73–75], полученные из сплавов по специальным режимам обработки давлением [73, 74] или закалки из расплава [75]. Они состояли из двух фаз – аморфной, играющей роль матрицы, и нанокристаллической, представленной в виде отдельных нанокристаллитов. О возможном присутствии в таких материалах дефектов дисклинационного

типа говорят многочисленные работы, посвященные структуре аморфных и нанокристаллических тел (см., например, [76–79]), а также сильнодеформированных металлических поликристаллов [80]. Рассмотрим одну из моделей, в которой простейшее правило смеси дополнялось учетом влияния клиновых дисклинаций и использовалось для оценки напряжения течения аморфно-нанокристаллического композита [68, 69].

Пусть модельная структура представляет собой аморфную матрицу с равномерно распределенными в ней нанокристаллитами, часть из которых содержит дисклинации. Для оценки напряжения течения  $\tau_y$  такого материала в условиях одноосного растяжения воспользуемся простейшим правилом смеси [68, 69]

$$\tau_y = f\tau_{am} + g\tau_{cr} + h\tau_d, \quad (12)$$

где  $\tau_{am}$  – напряжение течения аморфных прослоек,  $\tau_{cr}$  – напряжение течения нанокристаллитов без дисклинаций,  $\tau_d$  – напряжение течения нанокристаллитов с дисклинациями,  $f$ ,  $g$ ,  $h$  – объемные доли соответствующих компонентов ( $f + g + h = 1$ ).

Будем считать, что  $\tau_{am}$  имеет постоянную величину и не зависит от среднего размера нанокристаллитов,  $\tau_{cr}$  удовлетворяет закону Холла-Петча  $\tau_{cr} = \tau_{cr}^0 + Kd^{-1/2}$ , где  $\tau_{cr}^0$  – предел текучести монокристаллического материала,  $K$  – коэффициент Холла-Петча, а  $\tau_d$  определяется соотношениями

$$\tau_d = \begin{cases} \tau_{cr}, & \text{если } \tau_{cr} > \tau, \\ \tau, & \text{если } \tau_{cr} < \tau. \end{cases} \quad (13)$$

В этом выражении введено  $\tau$  – сдвиговое напряжение пересечения дисклинации краевой дислокацией, т.е. мы считаем, что предел текучести нанокристаллита с дисклинациями определяется либо факторами, обусловленными его малыми размерами и дающими вклад в  $\tau_{cr}$ , либо напряжением, необходимым для пересечения этих дисклинаций скользящими дислокациями [81], в зависимости от того, какое из этих напряжений окажется большим. Сдвиговое напряжение  $\tau$  легко оценить из баланса сил, действующих на дислокацию после ее пересечения с дисклинацией, что дает  $\tau = |F|/(bd)$ ,  $b$  – вектор Бюргерса дислокации, а выражение для  $F$  представлено следующей формулой [81]:

$$F(x) = -D\omega^2 b^2 \left\{ \frac{1}{2} + L \left[ \frac{2l_1 + b}{l_1(l_1 + b)} - \frac{1}{l_2} \right] - \frac{2\nu}{\omega} \ln \frac{L}{l_2} - \frac{\sqrt{l_1^2 + \omega^2 b^2}}{4l_1} - \right. \\ \left. - \frac{\sqrt{(l_1 + b)^2 + \omega^2 b^2}}{4(l_1 + b)} + \frac{1}{4} \ln \frac{\sqrt{l_1^2 + \omega^2 b^2} + l_1}{\sqrt{(l_1 + b)^2 + \omega^2 b^2} - l_1 - b} \right\}, \quad (14)$$

где  $x$  – путь, пройденный дислокацией после пересечения,  $D = G / [2\pi(1 - \nu)]$ ,  $\omega$  – мощность дисклинации,  $2L$  – длина дисклинационной линии,  $l_1 = x - \omega b$  и  $l_2 = x + b$ . Подставляя в (14) параметры  $L = d/2 \gg l_1, l_2$  и  $x \approx 2b$ , получаем оценочное выражение [68, 69]

$$\tau \approx \frac{D\omega^2}{6} \frac{9 - \omega - \omega^2}{(2 - \omega)(3 - \omega)}. \quad (15)$$

Оценим численное значение напряжения течения  $\sigma_y = 2\tau_y$  для аморфно-нанокристаллического композита Fe–Cr–В, исследованного в работе [75]. Поскольку необходимые для данного сплава параметры авторам не были известны, они использовали в [68, 69] значения, взятые для чистого Fe. Взяв  $G \approx 90$  ГПа [82], можно оценить  $\sigma_{am} = 2\tau_{am} \approx G/25 \approx 3,5$  ГПа. Параметры  $\sigma_{cr}^0 = 2\tau_{cr}^0 \approx 66$  МПа [62],  $K' = 2K \approx 26447$  МПа · нм<sup>1/2</sup> [62] и  $d \approx 10$  нм дают  $\sigma_{cr} = 2\tau_{cr} \approx 8,3$  ГПа. При  $G \approx 90$  ГПа,  $\nu \approx 0,3$  и  $\omega \approx \pi/6 \div \pi/4$  имеем  $2\tau \approx G/21 \div G/8 \approx 4,3 \div 11,3$  ГПа. Тогда из соотношений (13) следует  $\sigma_d \approx 8,3 \div 11,3$  ГПа. Предполагая очень плотную упаковку нанокристаллитов [75], возьмем объемные доли  $f = 0,4$ ,  $g = 0,5$  и  $h = 0,1$ , подстановка которых вместе с найденными выше величинами в формулу (12) приводит к искомому результату [68, 69]:  $\sigma_y = 2\tau_y \approx 6,7$  ГПа. Здесь мы привели верхнюю оценку, учитывая, что данные для реального сплава Fe–Cr–В должны быть несколько выше использованных данных для чистого Fe. Сравнивая этот результат со значениями разрушающего напряжения  $\approx 6 \div 6,5$  ГПа [75] и имея в виду, что в обычных аморфных сплавах напряжение течения при гетерогенной деформации практически совпадает с пределом прочности, можно заключить, что такая оценка хорошо согласуется с данными эксперимента.

Таким образом, модель аморфно-нанокристаллического композита [68, 69], учитывающая наличие дисклинаций в некоторой части нанокристаллитов, позволила объяснить необычно высокие механические характеристики (микротвердость, предел текучести и разрушающее напряжение) материала. Был сделан вывод, что основными факторами резкого повышения этих свойств являются высокие свойства нанокристаллитов, обусловленные их малыми размерами и присутствием дисклинаций, и их предельно высокая концентрация в матрице.

Совершенно аналогичная модель, не учитывающая, однако, роли дисклинаций, была предложена позднее в работе [70]. Используя правило смеси (12) при  $h = 0$  и переходя к характеристикам микротвердости, авторы получили следующее выражение [70]:

$$H = \frac{(d - \delta)^3}{d^3} (H_0 + \beta d^{-1/2}) + \frac{3d^2\delta - 3d\delta^2 + \delta^3}{d^3} \left( \frac{\mu_{cr}}{12} \right), \quad (16)$$

где  $H$  – микротвердость нанокристаллического материала как целого,  $H_0$  и  $\beta$  – постоянные из соотношения Холла-Петча, записанного для микротвердости внутризеренного материала, и  $\mu_{cr}$  – его модуль сдвига. При выводе формулы (16) использовались соотношения  $H_0 = 3\sigma_{f_0}$  ( $\epsilon = 8\%$ ) и  $\beta = 3\beta'$  ( $\epsilon = 8\%$ ), взятые из книги [83] и связывающие постоянные  $H_0$  и  $\beta$  с соответствующими характеристиками напряжения течения. Поскольку свойства зернограничной фазы описывались как свойства аморфного материала, ее микротвердость  $H_{gb}$  считалась постоянной и приблизительно равной  $1/6$  от модуля сдвига  $\mu_{gl}$  соответствующего металлического стекла [84–86], который, в свою очередь, полагался приблизительно равным половине модуля сдвига  $\mu_{cr}$  кристаллического металла того же химического состава.

Анализ выражения (16) проводился для никеля, железа и меди с использованием соответствующих экспериментальных данных из работ [28, 87], [88] и [89]. Толщина межзеренных границ полагалась равной 1 нм. Полученные кривые  $H(d^{-1/2})$  [70] демонстрировали линейные участки в области  $d > 25$  нм с последующими отклонениями от линейности. В районе  $d \approx 5$  нм они достигали максимальных значений и убывали при  $d < 5$  нм с выходом на постоянный уровень, соответствующий расчетной твердости аморфного металла. Сравнение с экспериментальными точками для Ni [28, 87], Fe [26] и Cu [33, 90] показало, что модель [70] в целом корректно описывает общую форму кривых  $H(d^{-1/2})$  для всех трех металлов и хорошо коррелирует с результатами измерений для никеля и железа – экспериментальные точки лежали близко от восходящей ветви зависимости  $H(d^{-1/2})$ . В случае меди эта кривая проходит несколько выше экспериментальных точек и достигает величины порядка 4 ГПа, в 1,5–2 раза превышающей максимальные измеренные значения. Положение максимума на теоретической кривой ( $d \approx 5$  нм), а также положение ее нисходящей ветви ( $d < 5$  нм) оказались сильно смещенными в область малых размеров зерен по сравнению с экспериментальными значениями [33, 90] (более поздние наблюдения [42, 64–67] также подтверждают эту нестыковку). По мнению авторов [70], причиной таких расхождений могло служить то, что в их модели никак не учитывалась возможная остаточная пористость нанокристаллических образцов меди. Напомним, что именно это обстоятельство полагалось ключевым в модели [27] при рассмотрении различий в поведении кривых  $\tau_y(d^{-1/2})$  для Fe [26] и Cu [33].

Еще одна похожая модель была предложена в работе Кима [71]. Как и в [68–70], свойства межкристаллитной фазы по-прежнему описывались как свойства аморфного металла. Однако при обсуждении характеристик самих кристаллитов Ким [71] использовал заключение Ванга и др. [91] о существовании некоторого критического размера кристаллита  $d_c$ , при котором обычные дислокационные механизмы пластичности и упрочнения прекращают работать. Соответственно, считается, что соотношение Холла-Петча действует только при  $d \geq d_c$ , а в более мелких зернах ( $d \leq d_c$ ) упрочнение отсутствует и реализуется идеальная пластичность, при которой микротвердость уже не зависит от размера зерна и остается постоянной. Сделанные Вангом и др. [91] и приве-

денные в [71] оценки критического размера  $d_c$  показывают большой разброс:  $1,2 \text{ нм} < d_{c,Al} < 59,3 \text{ нм}$ ,  $1,7 \text{ нм} < d_{c,Cu} < 39,4 \text{ нм}$ ,  $1,3 \text{ нм} < d_{c,Ni} < 25,6 \text{ нм}$  и  $1,8 \text{ нм} < d_{c,Pd} < 75,3 \text{ нм}$ .

В соответствии с такими предположениями, правило смеси для микротвердости НКМ было выбрано в виде [71]

$$H = \begin{cases} (H_0 + \beta d^{-1/2})f_{cr} + H_{ic}(1 - f_{cr}), & \text{если } d \geq d_c, \\ (H_0 + \beta d_c^{-1/2})f_{cr} + H_{ic}(1 - f_{cr}), & \text{если } d \leq d_c, \end{cases} \quad (17)$$

где  $H_{ic}$  – микротвердость зернограницной фазы, а  $f_{cr}$  – объемная доля нанокристаллитов. Расчеты проводились для тех же трех металлов (Ni, Fe и Cu), что и в работе [70], с использованием тех же значений параметров. Для критического размера зерна  $d_c$  в никеле и меди брался весь диапазон приведенных выше оценок, а для железа было выбрано значение 3,4 нм [92]. Вполне естественно, что выбирая нижние границы интервалов для  $d_c$ , Ким получил практически те же кривые  $H(d^{-1/2})$ , что и авторы [70], с характерными максимумами при  $d = d_{peak} \approx 3 \div 4 \text{ нм}$ . Условие максимума дает [71]

$$d_{peak} = \left[ \frac{3\delta}{\beta} (H_0 - H_{ic}) + \sqrt{\left[ \frac{3\delta}{\beta} (H_0 - H_{ic}) \right]^2 + 7\delta} \right]^2, \quad (18)$$

откуда следуют оценки  $d_{peak} \approx 2,9 \text{ нм}$  (Cu),  $3,9 \text{ нм}$  (Ni) и  $4,3 \text{ нм}$  (Fe). При  $d_c < d_{peak}$  форма кривой  $H(d^{-1/2})$  с максимумом и нисходящей ветвью (когда  $d < d_{peak}$ ) сохраняется. Если же выбрать  $d_c > d_{peak}$ , то зависимость  $H(d^{-1/2})$  меняется качественно в области  $d \leq d_c$  – в точке  $d = d_c$  кривая терпит излом (производная уменьшается скачком) и затем монотонно возрастает с уменьшением размера зерна. Таким образом, модель [71] предсказывает две качественно различные формы кривой  $H(d^{-1/2})$  в зависимости от величины критического размера зерна. Обе они, однако, демонстрируют существенные отклонения от закона Холла-Петча в области наноскопических размеров зерен.

Сравнение с экспериментальными данными для Ni [28, 87] и Fe [26] показало, как и в работе [70], хорошее согласие с теоретическими кривыми  $H(d^{-1/2})$  [71]. В случае же Cu [33, 93–95] о хорошем соответствии можно говорить лишь для результатов [95]. Остальные экспериментальные точки лежат существенно ниже расчетных кривых. Как и авторы [70], Ким [71] объяснял причины имеющихся расхождений необходимостью учета остаточной пористости НКМ.

Таким образом, на основании работ [68–71] можно сделать вывод, что описание характеристик межзеренной фазы с помощью свойств аморфного материала может быть оправданно только в тех случаях, когда речь идет либо



действительно об аморфно-нанокристаллических композитах [68, 69], либо о НКМ с относительно большими размерами зерна (больше 20 нм) [70, 71]. Использование такого подхода в моделях нанокристаллических материалов с малыми размерами зерна (меньше или порядка 20 нм) приводит к завышению напряжения течения или микротвердости и к существенному смещению их максимальных значений в область очень малых размеров зерен (меньше или порядка 5 нм) [70, 71]. Авторы последующих работ [72, 96] либо вовсе отказались от идеи использования свойств аморфного материала для моделирования характеристик межзеренной фазы [72], либо брали для этого уже не постоянное значение напряжения течения аморфного материала, как в [68–71], а переменное, точнее, постоянное в области больших размеров зерен и резко снижающееся по мере измельчения зерна [96]. К рассмотрению этих результатов мы и переходим.

Константинидис и Айфантис [72] взяли правило смеси, совершенно аналогичное выражению (16) или первой строке равенств (17). Единственное отличие было в предположении, что микротвердость межзеренной фазы также удовлетворяет закону Холла-Петча со своими эффективными параметрами  $H_{0CB}$  и  $\beta_{CB}$  (аналогично частному случаю модели Грязнова и др. [27]). Для простоты авторы [72] положили  $H_{0CB} = H_0$ , т.е. напряжение трения полагалось равным для межзеренной и внутризеренной фаз. В свою очередь,  $\beta_{CB}$  оценивалось как коэффициент Холла-Петча  $\beta$ , домноженный на некоторый параметр, учитывающий наличие в межзеренных границах препятствий для скольжения дислокаций. В качестве таких препятствий рассматривались тройные стыки границ зерен, в том числе такие, которые содержат стыковые дисклинации. В приближении линейного натяжения дислокации была получена оценка [72]

$$\beta_{CB} = \beta \ln \frac{\vartheta d}{r_0} / \ln \frac{\vartheta d'_c}{r_0}, \quad (19)$$

где  $\vartheta$  – безразмерный множитель меньше единицы (отношение радиуса изгиба дислокационной линии к размеру зерна),  $r_0$  – радиус ядра дислокации,  $d'_c$  – критический размер кристаллита, такой что при  $d < d'_c$  скольжение дислокации уже не сдерживается натяжением ее линии и происходит огибание препятствий по механизму Орована [56]. Итоговое выражение для микротвердости НКМ имеет вид [72]

$$H = H_0 + \beta \left\{ \frac{(d - \delta)^3}{d^3} + \frac{d^3 - (d - \delta)^3}{d^3} \ln \frac{\vartheta d}{r_0} / \ln \frac{\vartheta d'_c}{r_0} \right\} d^{-1/2}. \quad (20)$$

В работе [72] было проведено детальное сравнение соответствующих выражению (20) кривых  $H(d^{-1/2})$  с данными многочисленных экспериментов, накопленных к тому времени. Кривые строились для широкого набора на-

нокристаллических металлов (Cu, Fe, Pd, Ti, Ni) и интерметаллидов (NiP, NiZr, TiAl, Nb<sub>3</sub>Sn, FeMoSiB, FeCoSiB, FeSiB, PdCuSi) и подгонялись к экспериментальным точкам с помощью параметра  $\vartheta$ , который принимал значения от 0,0065 (для FeMoSiB) до 0,4 (для Fe). Во всех случаях авторам удалось добиться хорошего соответствия с экспериментом. Полученные в результате значения максимальной микротвердости достигались при критическом размере зерна  $d'_c$ , который для разных материалов менялся от 6 нм (для Fe) до 50 нм (для FeMoSiB). Было показано, что микротвердость некоторых металлов (Cu, Pd) и всех исследованных интерметаллидов начинает снижаться по мере дальнейшего измельчения зерна.

Таким образом, причину существенных отклонений микротвердости от закона Холла-Петча и ее снижения в области малых размеров зерен авторы [72] видят в особенностях взаимодействия дислокаций, скользящих по границам зерен, с теми препятствиями, которые там встречаются. Критическим оказывается тот размер зерна, при котором происходит смена механизма взаимодействия дислокаций с препятствиями, когда дислокации преодолевают их путем обхода по механизму Орована. Такому критическому размеру зерна и отвечает максимальное значение микротвердости НКМ.

Правило смеси для описания аномального соотношения Холла-Петча в НКМ также использовалось в работах [91, 97]. Ванг и др. [91] разработали модель, представляющую НКМ в виде композита, который состоит из четырех фаз: внутризеренной, зернограничной, тройных стыков межзеренных границ и четверных узлов таких тройных стыков. Окончательное выражение для зависимости предела текучести от размера зерна представляло собой полином третьей степени и также хорошо соответствовало данным экспериментов. Овидько [97] показал, что среди границ зерен наноскопической длины должны чаще встречаться не периодические, а квазипериодические границы (см. также [98]), которые должны обладать повышенной пластичностью. Из модели [97] следует, что наличием квазипериодических границ наклона можно было бы объяснить аномалии в зависимости Холла-Петча для НКМ.

Дальнейшее и весьма существенное развитие правило смеси получило в работе Кима и др. [96]. Здесь при описании характеристик нанокристаллитов рассматривались эволюция плотности дислокаций и диффузионная ползучесть, а в качестве механизма пластичности по границам зерен принималась модель диффузионного течения. Правило смеси записывалось в наиболее простом виде

$$\sigma = \sigma_{cr} f_{cr} + \sigma_{ic} (1 - f_{cr}), \quad (21)$$

где  $\sigma_{cr}$ ,  $\sigma_{ic}$ ,  $\sigma$  обозначают соответственно напряжения в нанокристаллитах, границах зерен и осредненные напряжения в материале как целом. Расчет напряжений  $\sigma_{cr}$  и  $\sigma_{ic}$  проводился в предположении, что деформации в кристаллитной и зернограничной фазах одинаковы и равны внешней приложенной деформации.

В качестве механизмов пластической деформации кристаллитной (внутризеренной) фазы авторы [96] рассматривали дислокационное скольжение и диффузию вакансий в объеме кристаллитов и вдоль их границ. Одновременное действие этих трех механизмов приводит к пластической деформации кристаллита. В предположении монотонного одноосного нагружения скорость полной деформации разделялась на упругую и пластическую составляющие. Скорость эквивалентной (по Мизесу) пластической деформации записывалась в виде суперпозиции соответствующих скоростей деформаций, идущих по указанным трем механизмам:

$$\dot{\epsilon}^p = \dot{\epsilon}_{c,u}^p + \dot{\epsilon}_{c,b}^p + \dot{\epsilon}_{c,l}^p, \quad (22)$$

где индекс  $c$  указывает на кристаллитную фазу, а индексы  $u$ ,  $b$  и  $l$  – на механизм деформации: дислокационное скольжение, описываемое в рамках обобщенной модели дислокационной пластичности [99], пограничную диффузию и объемную диффузию.

Первое слагаемое в выражении (22) определяется системой уравнений [96, 99]

$$\dot{\epsilon}_{c,u}^p = \dot{\epsilon}_* (\sigma/\sigma_0)^m Z^{-m/2}, \quad (23)$$

$$\frac{dZ}{d\epsilon_{c,u}^p} = C + C_1 \sqrt{Z} - C_2 Z, \quad (24)$$

$$C_2 = C_{20} \left( \frac{\dot{\epsilon}_{c,u}^p}{\dot{\epsilon}_0} \right)^{-1/n}. \quad (25)$$

Здесь  $Z$  – отношение текущей плотности дислокаций к ее начальному значению,  $\sigma_0$  – напряжение, соответствующее этому начальному значению плотности дислокаций,  $\dot{\epsilon}_*$  – постоянная размерности скорости деформации,  $m$  – параметр, который не зависит от напряжений для металлов с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. Считается, что параметры  $C$ ,  $C_1$ ,  $C_{20}$ ,  $\sigma_0$ ,  $\dot{\epsilon}_*$  и  $\dot{\epsilon}_0$  в таких металлах остаются постоянными в области низких температур. Показатели  $m$  и  $n$  обратно пропорциональны абсолютной температуре  $T$  и также полагаются константами при заданной  $T$ .

Составляющая скорости пластической деформации, обусловленной объемной диффузией вакансий (ползучесть Набарро-Херринга), определяется выражением

$$\dot{\epsilon}_{c,l}^p = 14 \frac{\Omega \sigma}{kT} \frac{D_{ld,0}^{sd}}{d^2} \exp\left(-\frac{Q_{ld}}{kT}\right), \quad (26)$$

а аналогичная составляющая, обусловленная пограничной диффузией (ползучесть Кобла), выражением

$$\dot{\varepsilon}_{c,b}^p = 14\pi \frac{\Omega\sigma}{kT} \frac{\delta D_{bd,0}^{sd}}{d^3} \exp\left(-\frac{Q_{bd}}{kT}\right). \quad (27)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Omega$  – атомный объем,  $Q_{ld}$  и  $Q_{bd}$  – соответственно энергии активации объемной и пограничной самодиффузии, а  $D_{ld,0}^{sd}$  и  $D_{bd,0}^{sd}$  – соответственно предэкспоненциальные факторы объемной и пограничной самодиффузии.

Важно отметить, что как и в работе [71], в [96] вводился критический размер кристаллитов  $d_c$  ( $\approx 8,2$  нм в Cu [91]) и предполагалось, что дислокационная составляющая пластичности действует в них только при  $d > d_c$ , а в более мелких кристаллитах сохраняются только диффузионные механизмы.

При описании зернограничной фазы авторы [96] полагали, что в области малых размеров зерен пластическая деформация границ осуществляется за счет диффузии вакансий, а в области больших размеров зерен зернограничные прослойки ведут себя как аморфный металл в режиме гомогенной деформации. Соответственно, прочность зернограничной фазы при малых  $d$  возрастала с ростом зерен до того момента, когда она достигала значения прочности металлического стекла, после чего полагалась постоянной. Размер зерна, при котором происходил такой выход на постоянное значение, так же как и сами значения напряжения течения, определялся скоростью пластической деформации зернограничной фазы [96]

$$\dot{\varepsilon}_{bd} = \frac{\Omega_b \sigma (2d - \delta) D_{bd}^{sd}}{kT d^3}, \quad (28)$$

где  $\Omega_b$  – атомный объем в границе зерна,  $\sigma$  – компонента локальных напряжений, нормальная к границе,  $D_{bd}^{sd}$  – коэффициент самодиффузии по границам зерен.

Таким образом, в модели [96] границы зерен выступают в виде каналов, по которым одновременно текут два независимых потока вакансий: один обеспечивает пограничную диффузию кристаллитов и их ползучесть по Коблу, а второй – пластичность самих границ.

Анализ изложенной модели проводился в [96] на примере нанокристаллической меди. Напряжения течения определялись для кристаллитной фазы путем подстановки выражения (22) с учетом (23)–(27) в обычное определяющее уравнение теории пластичности, а для межзеренной фазы – из равенства (28). Напряжение течения нанокристаллического материала как целого рассчитывалось по правилу смеси (21). Кривые напряжение-деформация и условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$  кристаллитной фазы исследовались в ши-

роком диапазоне размеров зерен (от 10 до 1000 нм) и скоростей деформации (от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  с $^{-1}$ ). По мере измельчения зерна  $\sigma_{0,2}$  сначала увеличивался, достигал максимального значения, а затем падал, причем отклонения кривой  $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$  от линейного закона Холла-Петча начинались тем раньше, чем меньше была скорость деформации. Соответственно, и максимальные значения напряжения  $\sigma_{0,2}$  оказывались меньше и достигались раньше (от  $\approx 300$  МПа при  $d \approx 100$  нм и  $\dot{\epsilon} = 10^{-5}$  с $^{-1}$  до  $\approx 600$  МПа при  $d \approx 20$  нм и  $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$  с $^{-1}$ ). Исследование величины относительных вкладов механизмов дислокационного скольжения, пограничной и объемной диффузии в скорость пластической деформации кристаллитов показало, что вкладом объемной диффузии можно в любом случае пренебречь. При малых размерах зерна больший вклад дает пограничная диффузия, при больших — дислокационное скольжение. Размер зерна, при котором эти механизмы дают одинаковые вклады, составляет  $\approx 16$  нм при  $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$  с $^{-1}$  и 55 нм при  $\dot{\epsilon} = 10^{-5}$  с $^{-1}$ . В соответствии с этим анализом, кривые  $\sigma(\epsilon)$  демонстрировали деформационное упрочнение кристаллитов с размерами 100 и 1000 нм, в которых вклад дислокационного скольжения был преобладающим, и полное отсутствие упрочнения в кристаллитах с размерами 10 нм, где преобладала ползучесть за счет пограничной диффузии.

Сравнение осредненных по правилу смеси (21) кривых  $\sigma(\epsilon)$  и  $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$  с результатами экспериментов [21, 35, 95, 100, 101] на образцах поли- и нанокристаллической меди с малой пористостью показало в целом неплохое согласие, хотя в ряде случаев модель [96] дает существенно завышенные или заниженные значения. Существенным достижением стало то, что максимумы на кривой  $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$  сместились в область более крупных зерен (от  $\approx 16$  нм при  $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$  с $^{-1}$  до  $\approx 70$  нм при  $\dot{\epsilon} = 10^{-5}$  с $^{-1}$ ) по сравнению с предыдущими моделями [70, 71] (они давали значения меньше или порядка 5 нм), что стало естественным следствием отказа от представления о межзеренной фазе как об аморфной структуре в области малых размеров зерен. Остающиеся расхождения между предсказаниями теории и данными эксперимента авторы [96] объясняли как несовершенством экспериментальных методик, так и необходимостью учета влияния остаточной пористости нанокристаллических материалов. Заметим, что последняя причина уже указывалась в предыдущих работах [70, 71].

Таким образом, авторы [96] сделали значительный шаг вперед в развитии моделей пластической деформации НКМ, основанных на использовании правила смеси. Учитывая многообразие возможных механизмов пластической деформации кристаллитов и отказавшись от модели межзеренной фазы в виде прослоек аморфного металла с неизменной высокой прочностью, они получили весьма реалистичные кривые  $\sigma(\epsilon)$  и  $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ , построенные в широком диапазоне скоростей деформации. Естественно, что такое углубление модели потребовало существенных ограничений (только одноосная деформация, только металлы с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой, только низкая пористость). Впрочем, в работе [96] отмечалось, что в настоя-

щее время готовится новая модель, в которой будет сделан учет остаточной пористости нанокристаллического материала и распределения зерен по размерам.

Подводя итоги обсуждения рассмотренных работ, посвященных построению, в рамках правила смеси, зависимости Холла-Петча для НКМ и исследованию причин и особенностей отклонений от классического линейного закона  $\sigma_y(d^{-1/2}) \sim d^{-1/2}$ , сформулируем следующие основные выводы.

1) Правило смеси представляет собой простой и эффективный инструмент построения и исследования зависимости Холла-Петча для НКМ.

2) Правило смеси может использоваться как в наиболее общем феноменологическом виде, без конкретизации механизмов пластической деформации кристаллитов и межзеренных границ, так и с учетом разнообразных механизмов движения и взаимодействия дефектов в обеих (кристаллитной и межзеренной) фазах.

3) Модели межзеренной фазы, основанные на аналогии с прослойками аморфного материала неизменной высокой прочности, оказываются применимы лишь к реальным аморфно-нанокристаллическим композитам и неприменимы к обычным НКМ, где эти модели приводят к существенным расхождениям с экспериментом в области малых размеров зерен.

4) Одной из ключевых проблем в описании зависимости Холла-Петча для реальных НКМ является учет остаточной пористости образцов.

## 2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В этом разделе рассматриваются теоретические модели, непосредственно связанные с конкретными физическими механизмами пластического течения в НКМ. Сначала обсуждаются модели, основанные на предположении, что в НКМ доминирует механизм обычного движения решеточных дислокаций во внутренних областях нанозерен (п. 2.1). Затем рассматриваются деформационные механизмы, в которых основную роль играют границы зерен (п. 2.2). Совместное действие и конкуренция нескольких различных механизмов деформации, активизация которых зависит от размера зерна в локальной области образца, с учетом распределения зерен по размерам исследуется в п. 2.3. Роль ускоренной диффузии по тройным стыкам межзеренных границ в пластической деформации НКМ обсуждается в п. 2.4.

### 2.1. Движение решеточных дислокаций

Существует несколько моделей, авторы которых предполагали, что движение решеточных дислокаций во внутризеренных объемах образца НКМ играет ведущую роль в его пластической деформации, как это и происходит в обычных крупнозернистых поликристаллах. В рамках такого подхода все отклонения

от классического закона Холла-Петча (1), которые наблюдались в экспериментах по деформированию НКМ, увязывались с теми особенностями в формировании у границ зерен дислокационных скоплений и в преодолении дислокациями этих границ, которые обусловлены малостью самих зерен и высокой плотностью их границ.

Напомним кратко суть подобных дислокационных моделей, которые считаются общепринятыми для объяснения действия закона Холла-Петча в крупнозернистых поликристаллах. Основным понятием здесь является скопление дислокаций, поджатых действующим в зерне сдвиговым напряжением к межзеренной границе. Детальный обзор таких моделей приведен в работе Ли и Чоу [102]. Рассматривая границы как барьеры для передачи пластической деформации (скольжения дислокаций) от зерна к зерну, можно теоретически вывести закон Холла-Петча. При этом в некоторых моделях [103–105] барьерное действие границ сводится к концентрации напряжений и активации дислокационных источников в соседних зернах, что и служит механизмом передачи пластической деформации между зернами. В других моделях [20, 106, 107] барьерное действие границ сводится к ограничению средней длины свободного пробега дислокаций, что вызывает упрочнение материала, также описываемое соотношением типа Холла-Петча. Различные теории упрочнения, связанного с измельчением зерен, многократно обсуждались различными авторами. Из наиболее свежих отметим обзор [25].

Обратимся теперь к приложениям таких представлений для объяснения особенностей пластического течения в НКМ. Первой рассмотрим дислокационную модель Панде и Масумуры [108]. Основное допущение этой модели состоит в том, что классическая модель дислокационного скопления, поджатого к границе, остается справедливой и для НКМ с одной только оговоркой, что число дислокаций в таком скоплении, учитывая наноскопический размер зерна, не может быть очень большим. Фактически предполагается, что эта схема перестает действовать, когда в скоплении уже не могут поместиться даже две дислокации. Авторы [108] показали, что линейная зависимость  $\tau$  от  $d^{-1/2}$  (классический закон Холла-Петча) при обычном дислокационном описании сохраняется только в том случае, когда число дислокаций достаточно велико и при этом отсутствует массовое легкое срабатывание дислокационных источников. В этом случае по мере уменьшения размера зерна  $d$  снижается и количество дислокаций в скоплении, падает концентрация напряжений в соседних зернах, ответственная за срабатывание источников. Чтобы заставить их работать, надо приложить дополнительное внешнее напряжение. В итоге, предел текучести растёт с уменьшением размера зерна  $d$ . Если же число дислокаций падает до одной, то пропадает эффект концентрации напряжений. Дальнейшее упрочнение по такому механизму становится невозможным, и зависимость  $\tau(d^{-1/2})$  выходит на насыщение. Допустим теперь, что источники легко активируются приложенным напряжением, не требуя его концентрации за счет формирования дислокационных скоплений, и при этом они действуют в каждом зерне. Тогда предел текучести имеет другую составляющую, которая оценивается как величина порядка  $Gb/d$  ( $G$  – модуль сдвига,  $b$  – величина

вектора Бюргера дислокаций), т.е. предел текучести должен расти пропорционально  $d^{-1}$ . Получается, что при малом размере зерна  $d$  предел текучести должен либо расти быстрее, чем по закону Холла-Петча ( $\sim d^{-1/2}$ ), либо выходить на насыщение, но никак не падать. Если же выйти за рамки наложенных ограничений и считать, что число  $n$  дислокаций в скоплении не очень велико, то связь  $n$  с длиной скопления  $L$  (которая полагается пропорциональной  $d$ ) станет нелинейной, и понадобится учет дополнительных членов. Чоу [109] предложил выражение

$$L \approx \frac{A}{2\tau} \left| 4 \left( n + m - 1 - 2i_1 \left( \frac{2n}{3} \right)^{1/3} \right) \right|, \quad (29)$$

где  $A = Gb/[2\pi(1-\nu)]$  ( $= Gb/2\pi$ ) – для краевых (винтовых) дислокаций,  $i_1/6^{1/3} = 1,85575$ . Панде и Масумура [108] получили исправленную формулу

$$L \approx \frac{A}{2\tau} \left[ 2(n + m - 1)^{1/2} - \frac{i_1 + \varepsilon}{12^{1/3} (n + m - 1)^{1/6}} i_1 \right], \quad (30)$$

в которой  $\varepsilon$  – малая поправка ( $\varepsilon \ll 1$ ), ею можно пренебречь. Они показали, что в случае малых размеров зерна  $d$  в соотношении Холла-Петча появляются дополнительные слагаемые

$$s = \lambda^{-1/2} + c_1(\lambda^{-1/2})^{5/3} + c_2(\lambda^{-1/2})^{7/3}, \quad (31)$$

где  $s = \tau/[m\tau^*]$ ,  $c_1 = -0,6881$ ,  $c_2 = 0,21339$  и  $\lambda = Lm\tau^*/2A$ . В случае больших  $d$  (соответственно, и больших  $L$ ) это выражение дает классический закон Холла-Петча, а в случае малых – сильное отклонение от него. Эта модель, однако, не может объяснить падение  $\tau$  при малых  $d$ .

В работе Валиева и др. [110] упоминается механизм ползучести, в рамках которого дислокациям требуется некоторое время для того, чтобы внедриться в границу зерна. В это время входит некая характерная длина порядка 30 нм, приблизительно равная расстоянию, на котором происходит “исчезновение” изображения дислокации. Никакого конкретного механизма, дающего связь между  $\tau$  и  $d$ , предложено однако не было.

Модель Малыгина [111] использовала похожие представления. При заданном  $d$  плотность дислокаций в зерне  $\rho(d)$  полагалась пропорциональной квадрату предела текучести (стандартное соотношение для крупнозернистых поликристаллов), и находилась связь между  $\rho$  и  $d$ . При этом использовалось предположение, что границы зерен в НКМ действуют в основном в качестве стоков для решеточных дислокаций (в противоположность известной концепции Ли [112], который постулировал, что границы зерен следует рассматри-



вать как источники дислокаций). По модели Малыгина, чем сильнее измельчается зерно, тем все большее количество дислокаций способны абсорбировать его границы, что неизбежно ведет к падению плотности дислокаций, а следом и предела текучести, поскольку считается, что они жестко связаны. Эта модель представляется продуктивной в своей основе, но нуждается в дальнейшей доработке. По крайней мере, два вопроса здесь требуют разрешения. Во-первых, сомнительно, что дислокации играют одну и ту же роль как в больших, так и в малых зернах. Скорее, следует положить, что если дислокации и присутствуют вообще в очень мелких зернах, то они расположены в непосредственной близости от границ [107]. Во-вторых, напряжение, которое рассчитывается в модели [111], представляет собой скорее напряжение течения на стадии упрочнения, а не предел текучести.

Лу и Суи [113] предположили, что как энергия, так и свободный объем границ зерен уменьшаются по мере измельчения зерна. Это позволило бы дислокациям легче проникать сквозь границы и привело бы к разупрочнению НКМ. По модели Ситтергуда и Коча [114], предел текучести мелкозернистых материалов определяется из условия пересечения подвижных решеточных дислокаций с дислокационными сетками по границам зерен. В этом случае, если считать, что линейное натяжение дислокаций зависит от размера зерна, то должен существовать некоторый критический размер зерна, соответствующий переходу от перерезания дислокационной сетки к ее обходу по механизму Орована. Такой критический размер зерна соответствовал бы наблюдаемому на эксперименте переходу от обычного соотношения Холла-Петча к “обратному” при измельчении зерна. В работах [115–117] развивались модели, аналогичные модели Панде и Масумуры [108], нацеленные на учет влияния размера зерна  $d$  на параметры скопления решеточных дислокаций внутри зерна.

Зайченко и Глезер [118] построили модель, учитывающую роль зернограницных дисклинаций — дефектов ротационного типа, формирующихся в тройных стыках межзеренных границ. Они рассмотрели клиновые дисклинации, которые могут действовать как источники и стоки для решеточных краевых дислокаций, скользящих внутри зерен и вызывающих пластическую деформацию НКМ. В рамках этой модели дислокации испускаются и поглощаются на противоположных тройных стыках, которые содержат дисклинации, сформировавшиеся там в процессе изготовления НКМ. Тогда предел текучести определяется взаимодействием зернограницных дисклинаций с подвижными решеточными дислокациями. Сами же дисклинации, испуская и поглощая дислокации, перемещаются вблизи своего исходного положения, соответствующего начальному недеформированному состоянию НКМ.

Несмотря на то, что перечисленные теоретические модели обычно дают зависимости  $\tau(d^{-1/2})$ , которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, все они исходят из предположения о том, что пластическая деформация в НКМ осуществляется за счет внутризеренного движения решеточных дислокаций. Между тем, вопросы о самом их существовании в НКМ и о той роли, которую они в действительности там играют, остаются до сих пор открытыми.

Как отмечалось в работах [119–121], существование дислокаций как в отдельных наночастицах, так и в нанозернах, составляющих НКМ, становится энергетически невыгодным, когда характерные размеры наночастиц или нанозерен оказываются меньше некоторого критического размера, который зависит от таких материальных констант, как модуль сдвига и барьер Пайерлса (характеризующий сопротивление решетки движению дислокаций). Неустойчивость дислокаций в нанобъемах связана с воздействием на них так называемых “сил изображения”, обусловленных упругим взаимодействием дислокаций либо со свободной поверхностью наночастицы, либо с межзеренными границами, окружающими нанозерно [119–121]. Об очень малом содержании подвижных дислокаций в нанозернах свидетельствуют наблюдения с использованием электронного микроскопа [12, 122].

## 2.2. Эволюция дефектов и зернограницных структур

Рассмотрим коротко теоретические модели, которые описывают пластическое течение в НКМ с помощью деформационных механизмов, в которых активную роль играют границы зерен. Таковыми, в частности, являются зернограницное проскальзывание и разные механизмы диффузионной пластичности, связанные с диффузией по границам зерен.

Хан и др. [123] рассматривали зернограницное проскальзывание как механизм деформации, способный эффективно конкурировать в НКМ с обычным движением решеточных дислокаций. Зернограницное проскальзывание может осуществляться путем скольжения подвижных зернограницных дислокаций с векторами Бюргерса, параллельными плоскости границы. Тройные стыки границ зерен, где стыкуются границы зерен с разными углами разориентации, служат препятствиями для движения зернограницных дислокаций. Для преодоления этих препятствий требуются трансформации зернограницных структур, так называемые “аккомодирующие превращения”; то же самое происходит и в режиме сверхпластичности обычных поликристаллов, когда доминирующим процессом пластической деформации становится зернограницное проскальзывание. В модели Хана и др. [123] в качестве механизма аккомодации проскальзывания рассматривается локальная миграция границ зерен. Точнее, предполагается, что за счет локальной миграции границ зерен формируется приблизительно плоский ансамбль границ зерен, вдоль которого происходит интенсивный пластический сдвиг, который состоит из коррелированных процессов проскальзывания по стыкующимся границам. Такие макроскопические плоские зернограницные структуры ассоциируются с полосами сдвига, в которых локализуется интенсивная (супер)пластическая деформация, приводящая к большим макродеформациям нанокристаллических образцов.

Локальная миграция границ зерен оказывается более эффективной по сравнению с другими механизмами диффузионной аккомодации, поскольку характерные пространственные масштабы диффузии, связанной с локальной миграцией границ, очень малы, порядка толщины самой межзеренной границы.

В итоге получается, что зернограничное проскальзывание должно определять скорость деформации образца. Хотя в настоящее время уже существуют экспериментальные подтверждения локальной миграции границ зерен в поликристаллах, деформируемых в режиме сверхпластичности [124], но прямых экспериментальных данных в поддержку модели Хана и др. [123] для случая НКМ пока нет. К тому же, эта модель не дает количественного описания зависимости предела текучести от размера зерна.

В последние годы появились результаты компьютерного моделирования пластической деформации в нанокристаллических металлах с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой [125–130]. Была обнаружена конкуренция между движением решеточных дислокаций и зернограничным проскальзыванием. В НКМ с очень малым размером зерна ( $d < 10$  нм) вся пластическая деформация развивалась по границам зерен. При больших  $d$  наблюдалась внутриверенная деформация за счет движения частичных дислокаций, которые испускались и поглощались на противоположных границах зерен. Таким образом, результаты компьютерного моделирования подтверждают факт наличия конкуренции между обычным внутриверенным скольжением решеточных дислокаций и зернограничным проскальзыванием в НКМ. При этом показано, что роль зернограничного проскальзывания возрастает по мере измельчения зерна.

Сонг и др. [14] выделяли две характерные ветви на зависимости предела текучести  $\tau$  от размера зерна  $d$ . Одна ветвь ( $d > d_{cr}$ ) описывается классическим законом Холла-Петча (1). На второй ветви ( $d < d_{cr}$ ), следуя этой модели, НКМ ведет себя как дисперсно-упрочненный двухфазный сплав, в котором роль матрицы играет зернограничная фаза, а роль включений – нанозерна, когерентно связанные с матрицей. В этой области предел текучести представлялся в виде [14]

$$\tau = \tilde{\tau} + (\gamma_0 / \tilde{b}) f_{cr}, \quad (32)$$

где  $\tilde{\tau}$  – предел текучести матрицы (зернограничной фазы),  $\gamma_0$  – поверхностная энергия границы раздела,  $\tilde{b}$  – величина вектора Бюргера зернограничных дислокаций, которые осуществляют пластическое течение в матрице,  $f_{cr}$  – объемная доля нанозерен, которые играют роль упрочнителя – препятствий для движения зернограничных дислокаций. Последнюю оценивали по формуле

$$f_{cr} = ((d - \Delta) / d)^3. \quad (33)$$

Здесь  $\Delta$  – эффективная толщина границ зерен, а  $d$  – средний размер зерен. Выражениями (32) и (33) при некоторых значениях параметров модели авторы [14] описывали экспериментальные данные по аномальной зависимости Холла-Петча. Конечно, корректность использования формулы (32), которая изначально использовалась для описания упрочнения дисперсионно-твердею-

щих двухфазных сплавов, для моделирования предела текучести НКМ вызывает сомнения, поскольку она основана на предположении, что носители пластического течения в матрице (границах зерен) и когерентных включениях (самих зернах) одни и те же. Такое допущение очень спорно. Структуры кристаллических нанозерен и границ между ними существенно отличаются друг от друга: они содержат дислокации с совершенно разными векторами Бюргерса и не могут сопрягаться когерентно.

Остановимся на модели, предложенной Чокши и др. [33]. Совершенно очевидно, что в достаточно малых зернах модель Холла-Петча, основанная на представлениях о решеточных дислокациях, работать не может. Для объяснения обнаруженных ими на эксперименте отклонений от закона Холла-Петча в такой области значений  $d$  авторы [33] предложили использовать низкотемпературную ползучесть Кобла. Действительно, по порядку величины для  $\tau$  и по общей направленности спадающей зависимости  $\tau(d^{-1/2})$  (рис. 3, а) ползучесть Кобла вроде бы подходит. Однако, функциональная зависимость  $\tau$  от  $d$  получается некорректной [92]. Обычная ползучесть Кобла требует, чтобы  $\tau \sim d^3 = [d^{-1/2}]^{-6}$ , т.е. подразумевает очень быстрое падение кривой  $\tau(d^{-1/2})$  с ростом  $d^{-1/2}$ . Получить такую зависимость экспериментально авторам [33] не удалось. Далее, если подгонять их экспериментальные точки (рис. 3, а) к уравнению ползучести Кобла

$$\tau = \gamma + \alpha d^3, \quad (34)$$

то получится, что такое соответствие требует большого значения  $\gamma = 360$  МПа, которое согласовывалось бы с пороговым напряжением для ползучести Кобла в виде  $Gb/d$  [131], поскольку давало бы разумное значение для размера зерна 10 нм. Появление этого порога связывается с вакансиями, которые испускаются и поглощаются дислокациями, переползающими вдоль границ зерен. Эти дислокации закрепляются на стыках границ и требуют для продолжения переползания напряжения порядка  $Gb/d$ . Чокши и др. [33] показали, однако, что их данные лучше соответствуют зависимости

$$\tau = \beta - K'd^{-1/2}, \quad (35)$$

где  $\beta = 937$  МПа и  $K' = 0,027$  МПа  $\cdot$  м<sup>1/2</sup>, вместо (34). Зависимость (35) пока не удалось связать напрямую ни с одним из известных механизмов.

Даже если бы механизм ползучести Кобла был бы справедлив для зерен с размером  $d < 30$  нм, требовалось бы также объяснить поведение материала в диапазоне  $d$ , скажем, от 20 до 200 нм. Именно в этом диапазоне происходит переход от механизмов, ответственных за выполнение классического закона Холла-Петча, к поведению типа ползучести Кобла. Оказалось, что такой переходный режим может быть описан при учете распределения зерен по размерам. Соответствующая модель рассматривается в следующем пункте.

### 2.3. Конкуренция между механизмами деформации и влияние распределения зерен по размерам

Из предыдущего обсуждения могло сложиться впечатление, что единой модели, которая бы описывала упрочнение НКМ в широком диапазоне размеров зерен, создано не было. Однако такая модель была предложена Масумурой и др. [19], которые получили универсальную аналитическую зависимость  $\tau(d^{-1/2})$  в достаточно простом приближенном виде, пригодном для сравнения с экспериментальными данными. Суммируем основные результаты этой модели. В качестве постулатов были приняты следующие положения:

- 1) Поликристалл с относительно большим средним размером зерна удовлетворяет классическому закону Холла-Петча.
- 2) В пределе очень малых размеров зерен ведущим механизмом становится ползучесть Кобла и соотношение между  $\tau$  и  $d$  имеет вид

$$\tau_c = A/d + Bd^3, \quad (36)$$

где  $B$  – некоторый параметр, который зависит от температуры и скорости деформации. Дополнительное слагаемое  $A/d$  (пороговое напряжение) может быть большим, если величина  $d$  лежит в нанометровом диапазоне. Для промежуточных размеров зерна допускается действие обоих механизмов (внутризеренного движения решеточных дислокаций и ползучести Кобла), если в образце существует разброс в размерах зерен.

- 3) Статистическая природа распределения зерен по размерам в поликристалле учитывается в рамках подхода, аналогичного описанному в работе [132]. Предполагается, что объемы зерен описываются логнормальным распределением

$$f(v) = \frac{1}{v\sqrt{2\pi s_{\ln v}^2}} \exp\left[-\frac{(\ln v - m_{\ln v})^2}{2s_{\ln v}^2}\right], \quad (37)$$

где  $m_{\ln v}$  и  $s_{\ln v}$  – соответственно среднее значение и дисперсия случайной величины  $\ln v$ , а среднее значение объема всех зерен  $m_v$  определяется интегралом

$$m_v = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \exp[m_{\ln v} + (s_{\ln v})^2/2] \quad (38)$$

и может быть также записано как  $m_v = K\bar{d}^3$ , где  $\bar{d}$  – средний размер зерна, а  $K$  – геометрический фактор, зависящий от принятой формы зерен, который здесь полагается равным единице.

4) Наконец, предполагается, что существует такой размер зерна  $d^*$ , при котором величина предела текучести по Холлу-Петчу оказывается равной величине предела текучести, который следует из механизма ползучести Кобла, т.е.  $\tau_{hp} = \tau_c$  при  $d = d^*$ . Используя выражения (1) и (36), получаем уравнение

$$K(d^*)^{-1/2} = A/d^* + B(d^*)^3 \quad (39)$$

для определения величины  $d^*$ .

После указанного осреднения выражение для среднего предела текучести можно записать в виде

$$\langle \tau - \tau_0 \rangle = F_{hp} + F_c, \quad (40)$$

$$F_{hp} = \frac{1}{m_v} \int_{v^*}^{\infty} \tau_{hp} v f(v) dv, \quad (41)$$

$$F_c = \frac{1}{m_v} \int_0^{v^*} \tau_c v f(v) dv \quad (42)$$

и  $v^* = (d^*)^3$ . Введем обозначения для параметров

$$\xi = \frac{\bar{d}}{d^*} \quad \text{и} \quad \sigma = s_{\ln v} \quad (43)$$

и функций

$$\Lambda(\xi; \sigma, \alpha) = \xi^{3\alpha} \exp\left[\frac{\sigma^2}{2} \alpha(\alpha + 1)\right], \quad (44)$$

$$\Phi(v; \sigma, \alpha) = \text{erf} \left\{ \left( \frac{1}{2\sigma^2} \right)^{1/2} \left( \ln \left[ \frac{v}{m_v} \right] - \frac{\sigma^2}{2} (2\alpha + 1) \right) \right\}, \quad (45)$$

где  $\text{erf} \{ \dots \}$  – функция ошибок. Далее, определяя

$$F_{hp} = K(4d^*)^{-1/2} f_{hp}, \quad f_{hp} = \Lambda(\xi; \sigma, -1/6)[1 - \Phi(\xi; \sigma, -1/6)], \quad (46)$$

$$F_{c1} = A(2d^*)^{-1} f_{c1}, \quad f_{c1} = \Lambda(\xi; \sigma, -1/3)[\Phi(\xi; \sigma, -1/3) + 1], \quad (47)$$

$$F_{c2} = B \frac{(d^*)^3}{2} f_{c2}, \quad f_{c2} = \Lambda(\xi; \sigma, 1)[\Phi(\xi; \sigma, 1) + 1] \quad (48)$$

и  $p = (A/d^*)/[B(d^*)^3]$ , получаем безразмерный предел текучести  $\tau_n$  как функцию безразмерных параметров  $\xi$ ,  $\sigma$  и  $p$ :

$$\tau_n = \frac{2}{K(d^*)^{-1/2}} \langle \tau - \tau_0 \rangle = f_{hp} + \frac{pf_{d1} + f_{d2}}{1+p}. \quad (49)$$

Параметр  $p$  – это отношение порогового напряжения Кобла к обычному напряжению, действующему в точке  $d = d^*$  перехода от режима ползучести Кобла к упрочнению по Холлу-Петчу. Для каждой пары параметров  $p$  и  $\sigma$  получается универсальная кривая, по виду аналогичная кривым, построенным по экспериментальным точкам. Выражение (49) является основным результатом модели Масумуры и др. [19]. На рис. 4 приведены результаты измерений предела текучести сплава NiP [133], перестроенные в безразмерных координатах модели [19], и дана кривая, построенная по формуле (49) с учетом выражений (46)–(48) для  $d^* = 5,5$  нм,  $p = 0,01$  и  $\sigma = 1$ . Выбранное здесь значение для  $d^*$  хорошо согласуется с данными по измерению микротвердости, когда микротвердость (коррелирующая с пределом текучести) начинает снижаться при уменьшении среднего размера зерна ниже  $5 \div 6$  нм. Значение параметра  $p$  бралось таким малым, поскольку в данном материале мало отношение порогового напряжения к напряжению ползучести Кобла [19].

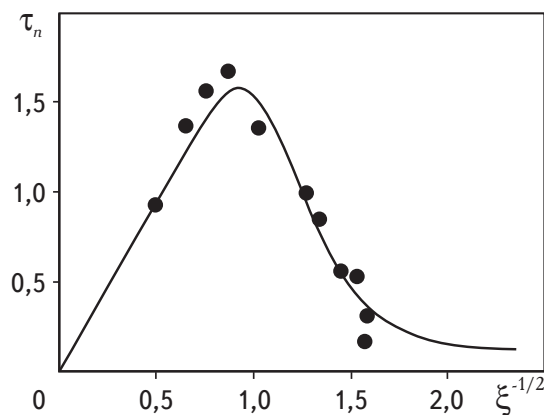


Рис. 4. Зависимость безразмерного предела текучести  $\tau_n$  от безразмерного параметра  $\xi^{-1/2}$  [19]. Экспериментальные точки для сплава NiP взяты из [133]. Значения параметров модели:  $d^* = 5,5$  нм,  $\sigma = 1$ ,  $p = 0,01$

Таким образом, рассмотренная модель Масумуры и др. [19] включает в себя как обычное упрочнение по закону Холла-Петча в крупных зернах, так и ползучесть Кобла с пороговым напряжением в мелких зернах. В материале с распределением зерен по размерам крупные зерна деформируются путем внутриверного скольжения решеточных дислокаций, а остальные – диффузионным путем за счет миграции вакансий. По мере уменьшения среднего размера зерна доля кристаллитов, деформирующихся дислокационным скольжением, падает, и поведение образца в целом меняется от упрочнения к разупрочне-

нию. Точная форма зависимости предела текучести от размера зерна определяется в этой модели соотношением величин коэффициента Холла-Петча  $K$ , постоянной  $B$  в выражении для напряжений ползучести Кобла, постоянной  $A$  в пороговом напряжении и шириной распределения зерен по размерам.

Следует отметить, что в модельных расчетах Масумуры и др. [19] учитывалось только первое слагаемое из формулы (31). Остальные слагаемые также можно было бы легко учесть, что прибавило бы к окончательному результату еще два слагаемых, содержащих функции ошибок. Предварительные оценки авторов [19] показали, что это не привело бы к существенным поправкам, но сделало бы переход от восходящей ветви на кривой  $\tau_n(\xi^{-1/2})$  к нисходящему участку (рис. 4) более пологим.

Подводя итоги обсуждению этой модели, можно заключить, что в реальном НКМ могут одновременно протекать такие разные деформационные процессы как внутризеренное скольжение решеточных дислокаций и ползучесть Кобла, связанная с диффузией вакансий по границам зерен. Соответственно, представляются далекими от реальности ожидания, что простым измельчением зерна можно достичь неограниченного упрочнения НКМ, хотя в некоторых материалах и достижимы очень высокие значения прочности. Возможно, что если бы каким-либо путем удалось бы уменьшить ведущую к разупрочнению ползучесть Кобла, это позволило бы дополнительно поднять прочность НКМ.

#### **2.4. Диффузия по тройным стыкам границ зерен и аномальная зависимость Холла-Петча**

В развитие модели [19] недавно была предложена новая модель [134], нацеленная на учет вклада от еще одного диффузионного механизма пластичности, связанного с диффузией вакансий по тройным стыкам границ зерен. Как и диффузия по границам зерен, диффузия по их тройным стыкам способна играть важную роль в пластической деформации НКМ с достаточно мелким зерном, когда объемная доля материала, приходящегося на тройные стыки, становится очень высокой (до 50% и даже выше). В последние годы было достоверно установлено, что тройные стыки границ зерен имеют структуру и свойства, отличные от структуры и свойств тех самых границ, которые эти стыки соединяют [135]. Из результатов экспериментов и теоретических моделей [136–142] следует, что тройные стыки границ зерен могут выступать в качестве каналов ускоренной диффузии, зародышей выделений новой фазы, упрочняющих элементов и источников решеточных дислокаций при пластической деформации, точек закрепления для границ зерен при их миграции в процессе рекристаллизации. В частности, сейчас считается, что выдающиеся диффузионные свойства, которые проявляют НКМ [143–146], напрямую связаны с эффектом сильного ускорения диффузии по тройным стыкам [57]. С учетом всех этих фактов была разработана теоретическая модель [134], описывающая аномальную зависимость Холла-Петча в НКМ как результат конкуренции



между обычным скольжением решеточных дислокаций внутри зерен, диффузией вакансий по границам зерен (ползучесть Кобла) и диффузией вакансий по тройным стыкам. В этой модели были использованы следующие основные положения:

1) Поликристалл с относительно большим средним размером зерна удовлетворяет классическому закону Холла-Петча (1).

2) Пластическая деформация в материалах с малым размером зерна осуществляется путем механизмов диффузионной ползучести за счет ускоренной диффузии по границам зерен и их тройным стыкам. В этом случае скорость пластической деформации  $\dot{\epsilon}$  имеет две основные составляющие:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_c + \dot{\epsilon}_{ij} . \quad (50)$$

Здесь  $\dot{\epsilon}_c$  – скорость пластической деформации, связанной с диффузией по границам зерен (ползучесть Кобла), а  $\dot{\epsilon}_{ij}$  – скорость пластической деформации, обусловленной диффузией по тройным стыкам границ зерен, детально рассмотренной Рабухиным [147]. Скорость деформации при ползучести Кобла определяется выражением [148]

$$\dot{\epsilon}_c = 14\pi \frac{\Omega \sigma w}{k_B T} \frac{D_{gb}}{d^3} , \quad (51)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\Omega$  – атомный объем,  $w$  – толщина гранц зерен,  $\sigma$  – приложенное нормальное напряжение, а  $D_{gb}$  – коэффициент зернограницной самодиффузии. Ползучесть, связанная с ускоренной диффузией по тройным стыкам, характеризуется скоростью пластической деформации [147]

$$\dot{\epsilon}_{ij} = 20 \frac{\Omega \sigma l \delta}{k_B T} \frac{D_{ij}}{d^4} , \quad (52)$$

где  $D_{ij}$  – коэффициент самодиффузии по тройным стыкам,  $\delta$  – диаметр трубки тройного стыка,  $l$  – характерный пространственных масштаб искажений, вызываемых тройным стыком в связанных с ним границах зерен. Подставляя (51) и (52) в (50), получаем следующее выражение для предела текучести в материале с мелким зерном, в котором реализуются механизмы диффузионной пластичности:

$$\sigma_{diff} = \frac{\dot{\epsilon} d^4 k_B T}{2\Omega(10\delta l D_{ij} + 7\pi w d D_{gb})} . \quad (53)$$

3) Как и в работе [19] (см. также п. 2.3), здесь учитывается статистический разброс размеров зерен. Следуя подходу [19], объем зерна считается случайной величиной, для которой справедливо логнормальное распределение (37) со средним значением объема всех зерен  $m_v$ , определяемым формулой (38). Тогда предел текучести  $\sigma$  определяется не только средним размером зерна, но сразу всем распределением.

4) Наконец, предполагается, что существует такой размер зерна  $d^*$ , при котором величина предела текучести по Холлу-Петчу оказывается равной величине предела текучести, который следует из диффузионных механизмов пластичности, т.е.  $\sigma_{hp} = \sigma_{diff}$  при  $d = d^*$ . Используя выражения (1) и (53), авторы [134] получили уравнение

$$\sigma_0 + K(d^*)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\dot{\epsilon}(d^*)^4 k_B T}{2\Omega(10\delta l D_{ij} + 7\pi\omega d^* D_{gb})} \quad (54)$$

для определения  $d^*$ . С учетом распределения (37) осредненный предел текучести принимает вид

$$\langle \sigma_{tot} \rangle = F_{hp} + F_{diff}, \quad (55)$$

$$F_{hp} = \frac{1}{m_v} \int_{v^*}^{\infty} \sigma_{hp} v f(v) dv, \quad (56)$$

$$F_{diff} = \frac{1}{m_v} \int_0^{v^*} \sigma_{diff} v f(v) dv \quad (57)$$

и  $v^* = (d^*)^3$ .

Зависимости  $\sigma(d^{-1/2})$  были исследованы численно для следующих значений параметров, характерных для чистой меди [19, 96, 100, 147, 148]:  $D_{gb} \approx 2,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\Omega = 1,18 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ ,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $T = 290 \text{ К}$ ,  $\sigma_0 = 200 \text{ МПа}$ ,  $K = 1750 \text{ МПа} \cdot \text{нм}^{1/2}$ ,  $s = 1$ ,  $\omega = 2b$ ,  $l = 5b$ ,  $\delta = 3b$  и  $b = 0,3 \text{ нм}$  (здесь  $b$  – величина параметра кристаллической решетки).

Величина  $d^*$ , рассчитанная из уравнения (54), оказалась  $\approx 18 \text{ нм}$ . Она близка к оценке, полученной в [19] для чистой меди ( $d^* = 15 \text{ нм}$ ). На рис. 5 показаны кривые  $\sigma(d^{-1/2})$ , построенные с учетом (сплошная кривая) и без учета (пунктирная кривая) диффузионной ползучести, связанной с диффузией по тройным стыкам [134]. В области  $d \geq 20 \text{ нм}$  пунктирная и сплошная линии проходят довольно близко друг от друга. В то же время, учет диффузии по тройным стыкам приводит к заметному дополнительному отклонению кривой  $\sigma(d^{-1/2})$  от классического закона Холла-Петча (1), представленного на рис. 5 пунктирной прямой линией при малых  $d$ . Такие отклонения очень часто наблюдались в эксперименте [12–14, 21, 33, 95, 100, 101] при измерении механических характеристик (предела текучести, микротвердости) нанокристаллической меди (рис. 5).

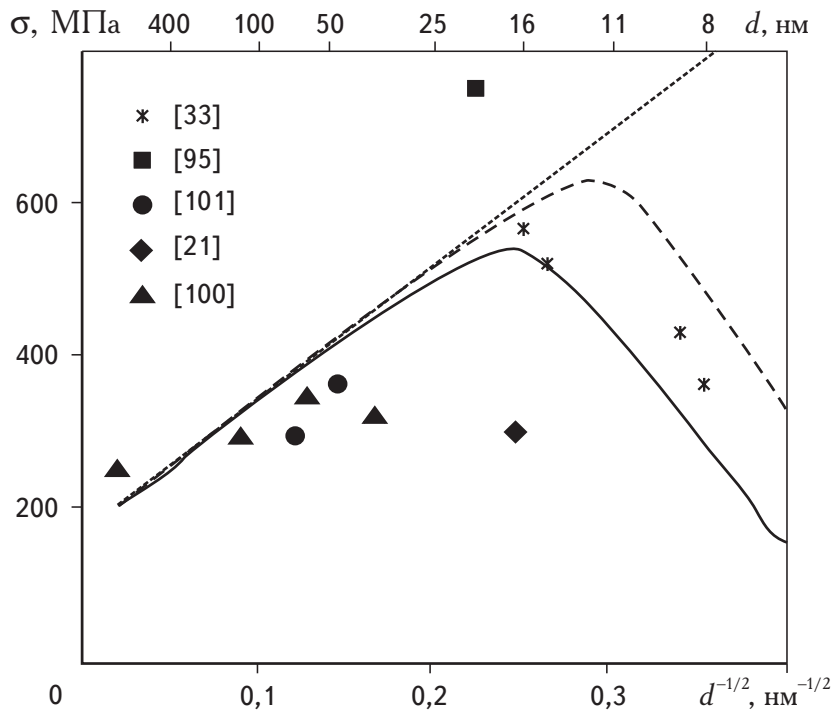


Рис. 5. Зависимость предела текучести от среднего размера зерна для чистой меди [134]. Приведены экспериментальные данные, взятые из [21, 33, 95, 100, 101], и теоретические кривые. Сплошной линией дана кривая, полученная с учетом диффузии по тройным стыкам границ зерен, пунктирной – без учета. Прямая пунктирная линия показывает классическую зависимость Холла-Петча

Таким образом, учет конкуренции между физическими механизмами пластического течения приводит к естественному объяснению аномалий в зависимости Холла-Петча для НКМ. Такие конкурирующие между собой механизмы, как движение решеточных дислокаций внутри зерен, зернограничное проскальзывание, а также диффузионные механизмы пластичности, связанные с диффузией вакансий в объеме зерен, по их границам и по тройным стыкам этих границ, могут принимать участие в общем пластическом формоизменении нанокристаллического образца. Такая конкуренция сильно зависит от структурных и материальных характеристик НКМ, а также от условий внешнего нагружения. Каждый из перечисленных механизмов (за исключением только, пожалуй, обычной объемной диффузии) может стать доминирующим при определенном наборе параметров, характеризующих механически нагруженный НКМ. Переход от одного доминирующего механизма пластичности к другому по мере измельчения зерна в НКМ приводит к изменениям в деформационном поведении образца, что проявляется, в частности, в отклонениях от классического закона Холла-Петча. Для подробного изучения конкуренции между различными физическими механизмами пластического течения в НКМ необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

### 3. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ

Пластическая деформация может развиваться в НКМ пространственно однородно или оказаться сильно локализованной. Локализация пластического течения в НКМ наблюдалась экспериментально при испытаниях на растяжение [35], сжатие [70], усталость [149] и микротвердость [150, 151]. Например, в процессе испытаний на микротвердость наноструктурных пленок  $TiB_2$  было обнаружено, что пластическая деформация может происходить двумя путями: гомогенно, по всему объему индентирования, или гетерогенно, концентрируясь в узких полосах сдвига [150, 151]. Во втором случае пластическое поведение материала очень похоже на хорошо известный эффект сверхпластичности, который довольно обычен для мелкозернистых металлов, интерметаллидов и керамик при специально подобранных температурах и скоростях деформирования [152–159]. Сверхпластичность в НКМ также наблюдалась экспериментально [15, 16, 160–162]. Является общепризнанным [152–159], что сверхпластичность возникает тогда, когда ведущим механизмом пластической деформации становится зернограничное проскальзывание. В последние годы возникла [163, 164] и получила широкое экспериментальное подтверждение [157, 158, 165–170] концепция кооперативного зернограничного скольжения. В процессе кооперативного зернограничного скольжения группы зерен движутся как единое целое вдоль некоторых поверхностей скольжения, состоящих из многих границ зерен. Такой кооперативный сдвиг имеет две основные особенности. Первая, что он происходит последовательно и неоднородно вдоль поверхностей сдвига [166, 167]. Вторая, что его развитие сопровождается действием различных механизмов аккомодации [165–167], включающих деформацию прилегающих зерен, их вращение, миграцию межзеренных границ и т.д. Чтобы описать последовательное проскальзывание зерен, Моррал и Эшби [171] предложили модель ячеистых дислокаций, т.е. дислокаций с размерами ядра и векторами Бюргерса порядка размера зерна. По аналогии с дислокациями в кристаллах, обеспечивающими последовательный сдвиг кристаллической решетки вдоль плоскости скольжения, скольжение ячеистых дислокаций производит последовательный сдвиг групп зерен вдоль поверхности скольжения. Почти двадцать лет спустя эта идея была использована для описания кооперативного зернограничного скольжения [165, 172]. Однако недостатком этой модели было то, что использовались обычные модели дислокации [56, 173], которые в рамках модели линейной упругой среды дают расходимости в упругих полях на линии дислокации. Это означает, что упругие деформации и напряжения в ядре ячеистой дислокации оказываются непомерно высокими [165, 174].

В работе [175] для описания ячеистых дислокаций было предложено использовать появившиеся к тому времени несингулярные решения градиентной теории упругости [176–180], что позволяло избежать классических расходимостей в полях перемещений, деформаций и напряжений на линии дислокации. В рамках подхода [175] было показано, что гомогенный режим пластической деформации наноструктурной керамики может рассматриваться как некорре-

лированное скольжение ячеистых дислокаций, тогда как для гетерогенного режима характерна корреляция их скольжения по соседним зернограничным поверхностям.

Рассмотрим теоретические схемы работы [175] более подробно, с применением концепции зернограничного скольжения к описанию пластического течения в наноструктурных пленках  $TiB_2$  под действием индентера. Модель ячеистых дислокаций здесь используется для анализа состояния материала в “голове” группы последовательно проскальзывающих нанозерен.

При испытаниях на микротвердость наноструктурных керамических пленок в первые моменты времени под индентером формируется упруго-деформированное состояние, которое хорошо известно для сферической или конической формы индентера [181]. В процессе последующего нагружения включаются различные механизмы релаксации упругих напряжений, действие которых зависит от условий испытания и структуры материала [182]. В работах [150, 151] было экспериментально показано, что при испытаниях наноструктурных пленок  $TiB_2$  пластическая релаксация происходит гетерогенно, за счет образования узких полос сдвига под индентером. Основываясь на этом наблюдении, авторы [175] предположили, что вблизи вершины индентера происходит генерация скользких петель ячеистых дислокаций, которые затем расширяются в тех плоскостях, где действуют максимальные сдвиговые напряжения. Другими словами, вдоль этих плоскостей по поверхностям, проходящим по межзерненным границам, происходит кооперативное скольжение больших групп нанозерен,двигающихся как единое целое и производящих последовательный пластический сдвиг. Области таких пластических сдвигов ограничены линиями петель ячеистых дислокаций, которые скользят в головах таких групп нанозерен. Принимая такую модель гетерогенной деформации под индентером, можно теперь рассматривать различные варианты эволюции системы в терминах петель ячеистых дислокаций.

Рассмотрим, что происходит вблизи острия индентера. Высокие контактные упругие напряжения вызывают скольжение зернограничных дислокаций вдоль границ зерен, лежащих в тех плоскостях, где действуют максимальные сдвиговые напряжения. Предположим, что средний размер нанозерен мал настолько, что на такие плоскости приходится достаточно много стыкующихся межзерненных границ, образующих поверхность зернограничного скольжения. В процессе своего скольжения вдоль этих поверхностей, зернограничные дислокации встречают различные препятствия типа стыков слегка разориентированных границ и накапливаются около них, ожидая дальнейшего повышения внешней нагрузки. Внедряясь глубже в материал, индентор создает дополнительные импульсы контактных напряжений и заставляет зернограничные дислокации скользить дальше, преодолевая препятствия. По мере такого прерывистого скольжения возникают большие группы зернограничных дислокаций, перемещающиеся кооперативно, как единое целое. Такие образования и моделируются в виде ячеистых дислокаций. Важно отметить, что подобные трансформации большого числа зернограничных дислокаций в отдельные ячеистые дислокации могут происходить путем последовательных объединений

(слияний) двух или более исходных зернограницных дислокаций в более мощные зернограницные дислокации с соответственно растущими векторами Бюргерса. Эти процессы плохо описываются в рамках классического рассмотрения дислокаций в теории упругости, поскольку на расстояниях, меньших размера дислокационного ядра, силы междислокационного взаимодействия расходятся. Однако при переходе к моделям дислокаций в градиентной теории упругости эти расходимости устраняются, и появляется возможность описывать и анализировать короткодействующие взаимодействия сливающихся или расщепляющихся дислокаций [176–180]. Таким образом, ячеистые дислокации можно представить как объединения  $N = V/b$  зернограницных дислокаций высокой плотности, где  $b$  – величина вектора Бюргерса зернограницных дислокаций.

Перемещение ячеистой дислокации как мощного источника упругих напряжений вовлекает в кооперативное скольжение новые зернограницные дислокации, увеличивая упругие поля и энергию ячеистой дислокации. С другой стороны, часть ее энергии расходуется на активизацию разнообразных процессов аккомодации зернограницного скольжения. Это означает, что аккомодационные процессы могут контролировать движение ячеистых дислокаций и определять таким образом развитие и особенности пластической деформации наноструктурных керамик. Таким образом, авторы [175] предположили, что реализация того или иного (гомогенного или гетерогенного) режимов пластичности в таких материалах зависит от действия и вклада в пластическую деформацию различных аккомодационных механизмов.

Для иллюстрации сделанного предположения рассмотрим две возможные ситуации, соответствующие малому и значительному вкладам процессов аккомодации в пластическую деформацию, осуществляемую за счет движения ячеистых дислокаций.

(I) Пусть движение ячеистых дислокаций сопровождается аккомодационными процессами малой интенсивности. В этом случае движение ячеистых дислокаций начинается при низких значениях напряжения течения, т.к. аккомодационные механизмы дают малый вклад в термодинамическую силу, тормозящую движение ячеистых дислокаций. Значит, ячеистые дислокации начинают перемещаться сразу после своего образования. Однако наличие локальных структурных и химических неоднородностей в некоторых областях материала вызывает локальные повышения тормозящей силы, действующей на ячеистые дислокации. Это может приводить к остановкам в движении ячеистых дислокаций в этих локальных областях, что дает некоторое незначительное повышение напряжения течения. В свою очередь, рост напряжения течения индуцирует генерацию и движение новых ячеистых дислокаций в других локальных областях материала. Таким образом, в зарождении и движении ячеистых дислокаций нет пространственной корреляции, эти процессы протекают одновременно в различных частях образца, вызывая его гомогенную пластическую деформацию.

(II) Предположим теперь, что для движения ячеистых дислокаций необходимо действие мощных аккомодационных процессов. В этом случае ячеистые дислокации становятся подвижными только при высоких значениях напряже-

ния течения, поскольку механизмы аккомодации дают большой вклад в тормозящую силу. Тогда, на первой стадии деформации, происходит образование большого количества ячеистых дислокаций, которые неподвижны при малых и средних значениях напряжения течения и распределены пока равномерно в области действия индентора. Вторая стадия деформации начинается с началом движения одной из ячеистых дислокаций по достижении высокого значения напряжения течения. Когда эта первая подвижная ячеистая дислокация приблизится к ближайшей неподвижной соседней, образуется элементарное скопление из двух ячеистых дислокаций. Концентрация упругих напряжений в “голове” такого скопления, т.е. на линии “головной” ячеистой дислокации, вызывает ее скольжение и последующее вовлечение новых ячеистых дислокаций в процесс общего движения, что приводит к образованию полосы сдвига с высокой степенью пластической деформации. После прохождения по сечению образца первой такой полосы сдвига начинается образование второй в другой части материала в зоне индентирования. Затем весь процесс повторяется, приводя к гетерогенной деформации керамики, когда в узких полосах сдвига реализуется режим сверхпластического течения.

Итак, мы рассмотрели, как процессы аккомодации межзеренного скольжения могут определять режим (гомогенный или гетерогенный) пластической деформации наноструктурной керамики. Предложенная теоретическая схема никак не зависит от того, какой именно механизм аккомодации действует в материале. Важна лишь интенсивность этого процесса, т.е. величина его вклада в термодинамическую силу, тормозящую движение ячеистых дислокаций. Посмотрим теперь, как эта схема реализуется на практике, при пластической деформации конкретных наноструктурных керамических пленок.

Как показали эксперименты [150, 151], пластическое течение наноструктурных пленок  $TiB_2$ , имеющих гексагональную решетку типа  $AlB_2$ , происходит гетерогенно, за счет образования узких полос сдвига, тогда как наноструктурные пленки  $TiN$  с кубической решеткой типа  $NaCl$  деформируются гомогенно. В работе [151] такое различие в пластическом поведении пленок с гексагональной и кубической решетками связывалось с различиями в анизотропии и в системах скольжения. Действительно, системами легкого скольжения в гексагональном  $TiB_2$  являются системы  $\{1010\} \langle 1120 \rangle$  и  $\{1010\} \langle 0001 \rangle$ , а в  $TiN$  с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой – системы  $\{111\} \langle 110 \rangle^*$ . Это объяснение хорошо согласуется с теоретической схемой, предложенной в работе [175], если механизмом аккомодации для движения ячеистых дислокаций в нитридных и боридных пленках служит скольжение дислокаций внутри нанозерен. В этом случае аккомодационное скольжение дислокаций в нанозернах с кубической решеткой проходит относительно легко, что приводит к гомогенной пластичности по режиму (I). В нанозернах с гексагональной решеткой аккомодационное скольжение дислокаций тормозится

\* Здесь принято стандартное обозначение систем скольжения в кристаллах. Например, система  $\{1010\} \langle 1120 \rangle$  означает, что скольжение происходит по кристаллографическим плоскостям типа  $\{1010\}$  в кристаллографических направлениях типа  $\langle 1120 \rangle$ , т.е. направления скольжения ориентированы вдоль нормалей к плоскостям  $\{1120\}$ .

наличием только двух систем легкого скольжения, что приводит к гетерогенной деформации по режиму (II). Конечно, для полной уверенности в том, что предложенная теоретическая схема достоверна, необходимы новые более детальные экспериментальные исследования микромеханизмов пластической деформации в наноструктурных пленках.

Таким образом, режимы гомогенной и гетерогенной пластичности наноструктурной керамики можно эффективно описывать с помощью концепции кооперативного межзеренного скольжения и модели ячеистых дислокаций. Для построения упругих моделей ячеистых дислокаций нужно использовать дислокационные решения, полученные в рамках градиентной теории упругости, позволяющей избежать расходимостей упругих полей дислокаций на их линиях и исследовать короткодействующие взаимодействия между дислокациями в процессе реакций их слияния или расщепления. Предложенная в работе [175] теоретическая схема зарождения и движения ячеистых дислокаций в условиях действия аккомодационных процессов низкой и высокой интенсивности позволяет установить связь аккомодационных процессов низкой (высокой) интенсивности с реализацией режима гомогенной (гетерогенной) пластичности. Действенность предложенной схемы продемонстрирована на примере наноструктурных керамических пленок  $TiB_2$  и  $TiN$ , в которых активизация аккомодационных процессов разной интенсивности связана с различиями в микромеханизмах пластичности гексагональной ( $TiB_2$ ) и кубической ( $TiN$ ) кристаллических решеток.

#### 4. РОТАЦИОННАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Границы зерен в нано- и поликристаллических материалах часто испытывают структурные превращения, способные оказывать сильное влияние на структуру и свойства этих материалов [15, 141, 152–156, 163, 183–187]. В частности, изменения разориентировок границ зерен, которые могут приводить к вращению зерна как целого, экспериментально наблюдались при (супер)пластической деформации мелкозернистых поликристаллов [152–156, 183]. Недавно сообщалось о наблюдениях вращения зерен в экспериментах по термообработке тонких золотых поликристаллических пленок [187]. Согласно теоретическим представлениям о структуре границ зерен, изменение их разориентировок происходит за счет движения зернограницных дисклинаций – дефектов ротационного типа [77, 188, 189]. Такие дисклинации интенсивно формируются в нано- и поликристаллических материалах в процессе их изготовления при сильно неравновесных условиях [190]. Так, зернограницные дисклинации присутствуют в структуре мелкозернистых поликристаллов, полученных методами интенсивной пластической деформации, размолотом в шаровых мельницах и компактированием [191–193]. Естественно, что как и в обычных крупнозернистых поликристаллах при высоких степенях деформации [77, 194], в таких мелкозернистых материалах также происходит ротационная дефор-



мация, которая может осуществляться путем консервативного движения дисклинационных диполей [195, 196].

Движение зернограничных дисклинаций в пластически деформируемых поликристаллах обычно связывается с поглощением решеточных дислокаций границами зерен [77, 183]. По мнению авторов работы [183], именно этот микромеханизм ответственен за наблюдаемые в эксперименте вращения зерен в поликристаллических материалах при (супер)пластической деформации. Однако устойчивое последовательное движение зернограничной дисклинации вдоль границы требует, чтобы акты поглощения дислокаций такой дисклинацией были хорошо упорядочены в пространстве и времени. В частности, решеточные дислокации должны пересекать границу зерна строго вблизи линии дисклинации, перемещающейся вдоль границы за счет поглощения этих дислокаций. Это требование вступает в противоречие с тем фактом, что источники решеточных дислокаций в пластически деформируемом материале обычно распределены в объеме зерна довольно хаотично и, следовательно, очень сомнительно, чтобы они могли обеспечить регулярный приток дислокаций точно к движущейся зернограничной дисклинации. Далее, в ситуации с вращением зерен в тонких пленках золота при термообработке [187] поглощение дислокаций вряд ли играет существенную роль в изменении разориентировок границ зерен, поскольку плотность дислокаций внутри зерен при таких условиях слишком мала, чтобы вызвать их вращение. Основываясь на этих соображениях, в работе [196] была предложена теоретическая модель, в которой в качестве микромеханизма перемещения зернограничных дисклинаций предлагалось испускание решеточных дислокаций в объем зерна. В модели подразумевалось, что зернограничная дисклинация является частичной (в реальности это условие практически всегда выполняется), т.е. может быть представлена в виде оборванной стенки краевых дислокаций [77, 197–199]. В этом случае зернограничная клиновидная дисклинация может испустить пару краевых дислокаций, каждая из которых имеет вектор Бюргерса, позволяющий ей перемещаться скольжением в одном из прилегающих к границе зерен. Сумма векторов Бюргерса этих дислокаций остается равной вектору Бюргерса дислокаций из оборванной стенки. Такая эмиссия дислокационных пар в прилегающие зерна дает возможность дисклинации двигаться консервативно вдоль границы, причем сами акты эмиссии дислокаций определяются условиями на самой дисклинации, как на их источнике. Ниже кратко излагаются основные положения модели [196], которая описывает ротационную моду пластической деформации в мелкозернистых материалах, полученных в условиях интенсивной пластической деформации, реализующуюся как консервативное движение диполей зернограничных дисклинаций за счет испускания ими пар решеточных дислокаций.

Исходя из теории границ зерен, два соседние фрагмента одной границы, имеющие разные углы разориентировки, должны быть разделены линией дисклинации [77, 188, 189, 199]. В случае границы наклона линия, которая разделяет два соседних фрагмента границы с углами разориентировки  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , описывается как линия клиновидной дисклинации, которая характеризуется

мощностью (величиной вектора Фрэнкля)  $\omega = \theta_1 - \theta_2$  (рис. 6). При таком подходе изменение угла разориентировки вдоль границы с течением времени описывается как перемещение такой дисклинации по линии границы. Движение диполей таких дисклинаций, когда дисклинации движутся согласованно каждая вдоль своей границы (рис. 6), можно интерпретировать как перемещение супердислокаций, дающих вклад в пластическую деформацию материала [77, 199].

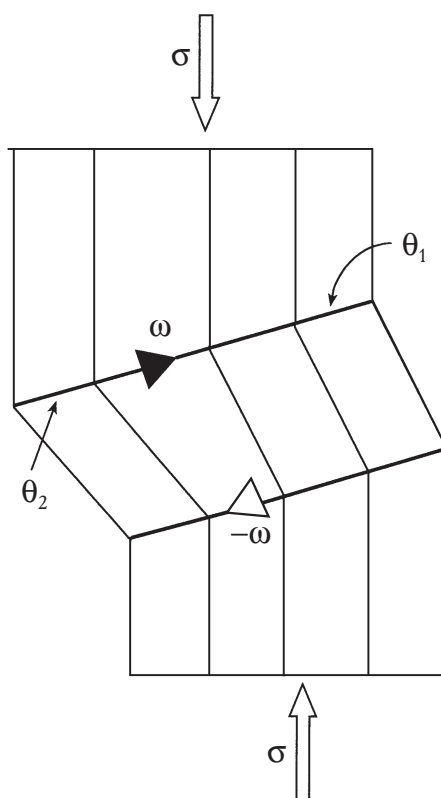


Рис. 6. Движение диполя клиновых зернограницных дисклинаций под действием внешнего напряжения

Следуя предположениям модели [196], можно считать, что ротационная деформация в мелкозернистых материалах происходит путем движения диполей зернограницных дисклинаций под действием внешней нагрузки. В рамках этой модели, движущийся дисклинационный диполь состоит из двух клиновых зернограницных дисклинаций мощностью соответственно  $+\omega$  и  $-\omega$ . Дисклинация мощностью  $+\omega$  ( $+\omega$ -дисклинация) перемещается на расстояние  $l$  за счет испускания в прилегающие зерна двух решеточных дислокаций с векторами Бюргерса  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{b}_1$  (рис. 7). При этом дислокация с вектором Бюргерса  $\mathbf{b}$  движется по своей плоскости скольжения по направлению к другой дисклинации диполя мощностью  $-\omega$  (к  $-\omega$ -дисклинации). Эта последняя также перемещается на расстояние  $l$  в том же направлении, что и  $+\omega$ -дисклинация, за счет испускания в прилегающие зерна своей пары решеточных дислокаций с векторами Бюргерса  $-\mathbf{b}$  и  $\mathbf{b}_2$  (рис. 7). Дислокации с векторами Бюргерса  $\mathbf{b}$  и  $-\mathbf{b}$ , испущенные соответственно  $+\omega$ - и  $-\omega$ -дисклинациями, встречаются и аннигилируют.

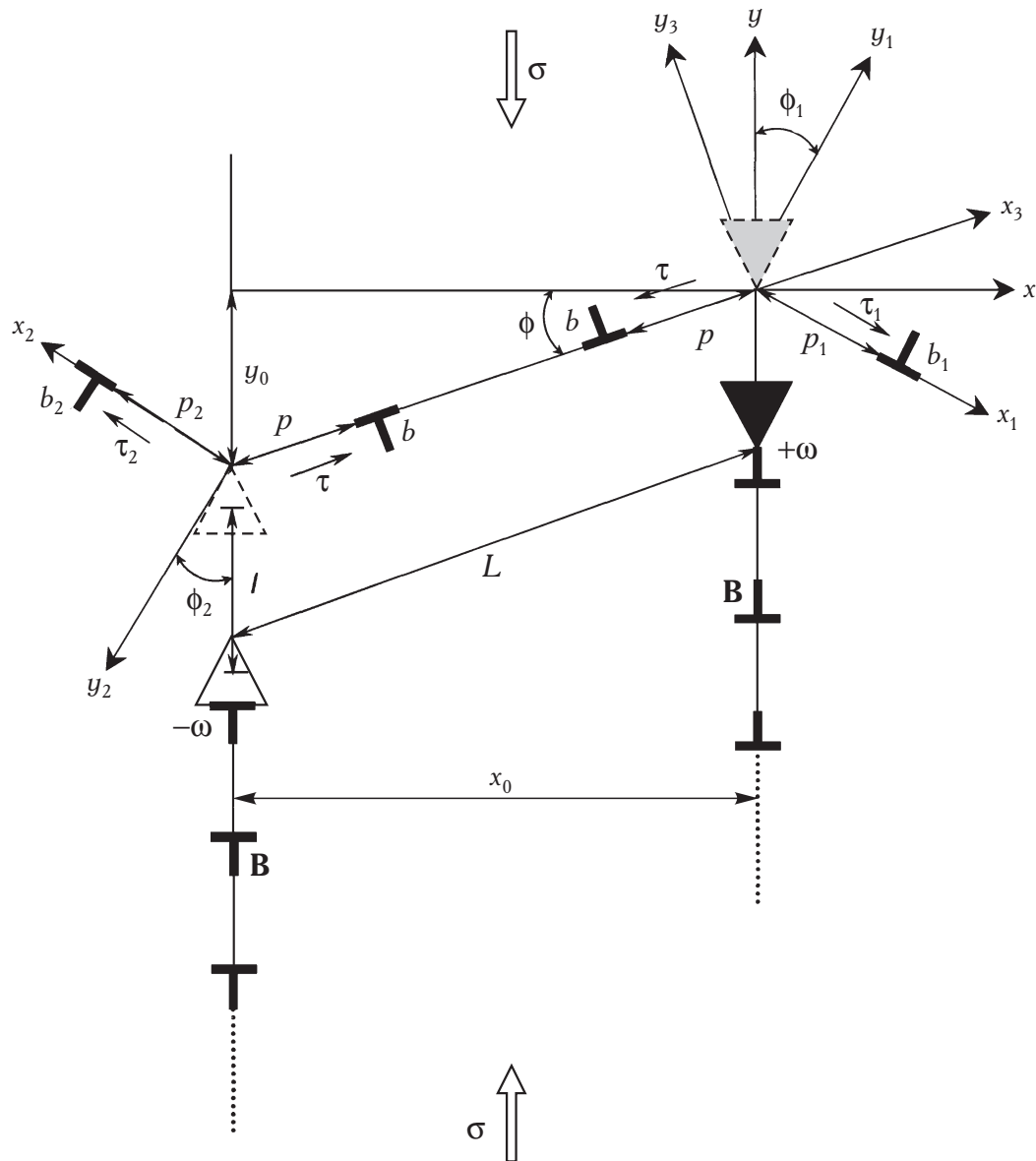


Рис. 7. Модель консервативного движения диполя клиновых зернограницных дисклинаций, испускающих в соседние зерна пары решеточных дислокаций [196]

Такое кооперативное движение зернограницных дисклинаций, составляющих диполь, приводит к ротационной пластической деформации мелкокристаллического материала. Движение диполя будет энергетически выгодно, если разность полных энергий системы (рассчитанных на единицу длины дисклинаций) в состояниях “после” ( $W_2$ ) и “до” ( $W_1$ ) элементарного перемещения диполя окажется отрицательной:  $\Delta W = W_2 - W_1 < 0$ .

В работе [196] было показано, что выражение для разности энергий  $\Delta W$  можно получить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta W = & \frac{D}{2} \left\{ (b_1^2 + b_2^2) \left( \ln \frac{R}{r_c} + 1 \right) + 2b^2 \left( \ln \frac{|L - 2p - r_c|}{r_c} + 1 \right) - \right. \\ & - 2b_1 b_2 \left( \frac{S_1 S_2}{P^2} + \cos(\phi_1 - \phi_2) \ln \frac{R}{|P|} \right) - \\ & - \frac{\sigma}{D} (2bp \sin 2\phi + b_1 p_1 \sin 2\phi_1 + b_2 p_2 \sin 2\phi_2) + \\ & + b[b_1 \Phi(p_1, \phi, \phi_1) + b_2 \Phi(p_2, \phi, \phi_2)] + \\ & + \omega[b_1 \Psi(p_1, \phi, \phi_1) + b_2 \Psi(p_2, -\phi, -\phi_2)] - \\ & \left. - \omega b l \cos \phi \ln \frac{(L-p)^4 + l^4 + 2(L-p)^2 l^2 \cos 2\phi}{p^4 + l^4 + 2p^2 l^2 \cos 2\phi} \right\}, \end{aligned} \quad (58)$$

где функции  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $P$ ,  $\Phi$  и  $\Psi$  определяются по формулам:

$$S_1 = p_1 \sin(\phi_1 - \phi_2) - L \sin(\phi + \phi_2), \quad (59)$$

$$S_2 = p_2 \sin(\phi_1 - \phi_2) + L \sin(\phi + \phi_1), \quad (60)$$

$$\begin{aligned} P^2 = & L^2 + p_1^2 + p_2^2 + 2p_1 p_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) + \\ & + 2Lp_1 \cos(\phi + \phi_1) + 2Lp_2 \cos(\phi + \phi_2), \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \Phi(p_i, \phi, \phi_i) = & \cos(\phi + \phi_i) \ln \frac{(L-p)^2 + p_i^2 + 2(L-p)p_i \cos(\phi + \phi_i)}{p^2 + p_i^2 + 2pp_i \cos(\phi + \phi_i)} - \\ & - \frac{2p_i(L-2p)(p^2 + p_i^2 - Lp) \sin^2(\phi + \phi_i)}{[(L-p)^2 + p_i^2 + 2(L-p)p_i \cos(\phi + \phi_i)][(p^2 + p_i^2 + 2pp_i \cos(\phi + \phi_i))]}, \end{aligned} \quad (62)$$

$$\Psi(p_1, \phi, \phi_1) = -l \cos \phi_1 \ln \frac{R^2 + l^2 - 2Rl \sin \phi_1}{p_1^2 + l^2 - 2p_1 l \sin \phi_1} + \quad (63)$$

$$+ [l \cos \phi_1 + L \sin(\phi + \phi_1)] \ln \frac{L^2 + R^2 + l^2 + 2LR \cos(\phi + \phi_1) + 2Ll \sin \phi - 2Rl \sin \phi_1}{L^2 + p_1^2 + l^2 + 2Lp_1 \cos(\phi + \phi_1) + 2Ll \sin \phi - 2p_1 l \sin \phi_1}.$$

Здесь  $D = G/[2\pi(1 - \nu)]$ ,  $G$  – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $R$  – радиус экранировки дальнедействующих упругих полей дислокаций и дисклинаций,  $r_c$  – радиус обрезания дислокационных полей на их ядрах,  $L$  – плечо диполя,  $p$  – расстояние, которое проходят дислокации с векторами Бюргерса  $\mathbf{b}$ ,  $p_1(p_2)$  – расстояние, которое проходит дислокация с вектором Бюргерса  $\mathbf{b}_1(\mathbf{b}_2)$ , а  $\phi$ ,  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – углы, характеризующие геометрию движения испущенных дислокаций (кристаллографию прилегающих зерен). Результаты численных расчетов, выполненных по формулам (58)–(63), показали [196], что движение дисклинационного диполя оказывается энергетически выгодным в довольно широком интервале изменения параметров рассмотренной дефектной конфигурации.

Таким образом, ротационная мода пластической деформации в мелкозернистых поликристаллах может быть реализована путем движения диполя зернограничных дисклинаций, испускающих в соседние зерна пары решеточных дисклинаций (рис. 7). В отличие от более ранней модели [77, 183], основанной в предположении об упорядоченном (во времени и пространстве) поглощении дисклинациями решеточных дислокаций, модель [196] базируется на идее об испускании дислокаций и потому не требует упорядоченного подвода дислокаций к границе. Такой микромеханизм может приводить к наблюдаемым в эксперименте [158, 183, 187] вращениям зерен в мелкозернистых материалах при (сверх)пластической деформации или термообработке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены теоретические модели пластического течения в НКМ, при этом особое внимание уделено тем из них, которые нацелены на объяснение аномальных зависимостей Холла-Петча, когда вместо ожидаемого упрочнения НКМ по мере измельчения зерна наблюдается его разупрочнение. Отмечено, что к настоящему времени сложилось два основных теоретических подхода к описанию таких отклонений. В рамках первого подхода НКМ рассматривается как композитный материал, в котором роль основных компонентов играют внутренние области нанозерен и границы между ними. Предел текучести такого модельного композита определяют с помощью различных правил смеси. Второй подход основан на изучении микроскопических (физических) механизмов пластической деформации в НКМ. Здесь отклонения от классического закона Холла-Петча объясняют особенностями поведения внутризеренных решеточных дислокаций в нанобъемах или переходом к другим деформационным механизмам, связанным с активной ролью границ зерен.

Различные теоретические модели по-разному объясняют аномальные зависимости Холла-Петча, но при этом большинство из них приводят к хорошему согласию с результатами экспериментов. Экспериментально же выявить действующие в НКМ деформационные механизмы чрезвычайно трудно как из-за самой наноскопичности их структуры, так и по причине структурных пере-

строек, происходящих на разных масштабных уровнях в процессе деформации. К тому же, механизмы деформации могут быть разными в разных НКМ или даже в том же НКМ при разных условиях нагружения. В такой ситуации, для понимания основных механизмов, формирующих механическое поведение НКМ, а также использования НКМ в новых высоких технологиях необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

В заключение выделим несколько ключевых направлений, которые, на наш взгляд, представляют наибольший интерес для дальнейшего развития теоретических исследований процессов пластической деформации и сопутствующих явлений в НКМ:

- 1) описание новых механизмов деформации в НКМ;
- 2) анализ роли тройных стыков границ зерен и их четверных узлов в процессах деформации в НКМ;
- 3) построение обобщенной модели, способной описывать совместное действие различных деформационных механизмов (внутризеренного движения решеточных дислокаций, зернограничного проскальзывания, механизмов диффузионной пластичности, связанных с диффузией по границам зерен и их тройным стыкам) с учетом их зависимости от характеристик материала, распределения зерен по размерам и условий нагружения;
- 4) исследование специфических особенностей пластического течения в нанокристаллических пленках и покрытиях, где остаточные упругие напряжения оказывают существенное воздействие на структуру границ зерен и характер деформационных процессов;
- 5) исследование специфических особенностей пластического течения в нанокompозитных материалах, где неоднородности структуры и свойств материала, а также межфазные границы играют ведущую роль в развитии пластической деформации;
- 6) описание влияния пластической деформации НКМ на стабильность его структуры (предотвращение роста зерен).

## Литература

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.*, 2000, v. 48, № 1, p. 1–29.
2. Nanostructured Films and Coatings. Eds. G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalacos. Dordrecht, Kluwer, 2000.
3. Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures. Eds. I.A. Ovid'ko, T. Tsakalacos, A.K. Vasudevan. Dordrecht, Kluwer, 2003.
4. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Eds. A.S. Edelstain, R.C. Cammarata. Bristol and Philadelphia, Inst. Physics Publ., 1996.
5. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States. Eds. R.W. Siegel, E. Hwu, M.C. Roco. Baltimore, Int. Technology Res. Inst., 1997.

6. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, v. 1–5. Ed. H.S. Nalwa. San Diego, Academic Press, 1999.
7. *Ovid'ko I.A.*  
Interfaces and misfit defects in nanostructured and polycrystalline films. Rev. Adv. Mater. Sci., 2000, v. 1, № 1, p. 61–107.
8. *Shchukin V.A., Bimberg D.*  
Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. Rev. Mod. Phys., 1999, v. 71, № 4, p. 1125–1171.
9. *Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев В.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д.*  
Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. ФТП, 1998, т. 32, № 4, с. 385–410.
10. *Гуткин М.Ю., Овидько И.А.*  
Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. СПб, Янус, 2001, 180 с.
11. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. М., Мир, 2002, 292 с.
12. *Siegel R.W., Fougere G.E.*  
Mechanical properties of nanophase metals. Nanostruct. Mater., 1995, v. 6, № 1–4, p. 205–216.
13. *Hahn H., Padmanabhan K.A.*  
Mechanical response of nanostructured materials. Nanostruct. Mater., 1995, v. 6, № 1–4, p. 191–200.
14. *Song H.W., Guo S.R., Hu Z.Q.*  
A coherent polycrystal model for the inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline materials. Nanostruct. Mater., 1999, v. 11, № 2, p. 203–210.
15. *Mayo M.J.*  
High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials. Nanostruct. Mater., 1997, v. 9, № 1–8, p. 717–726.
16. *Mayo M.J.*  
Nanocrystalline ceramics for structural applications: processing and properties. In: Nanostructured Materials: Science and Technology. Eds. G.-M. Chow and N.I. Noskova. Dordrecht, Kluwer, 1998, p. 361–385.
17. *Hall E.O.*  
Deformation and ageing of mild steel. Proc. Phys. Soc. London, ser. B, 1951, v. 64, № 1, p. 747–753.
18. *Petch N.J.*  
The cleavage strength of polycrystals. J. Iron and Steel Inst., 1953, v. 174, p. 25–28.
19. *Masumura R.A., Hazzledine P.M., Pande C.S.*  
Yield stress of fine grained materials. Acta Mater., 1998, v. 46, № 13, p. 4527–4534.
20. *Pande C.S., Masumura R.A., Armstrong R.W.*  
Pile-up based Hall-Petch relation for nanoscale materials. Nanostruct. Mater., 1993, v. 2, p. 323–331.
21. *Sanders P.G., Eastman J.A., Weertman J.A.*  
Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. Acta Mater., 1997, v. 45, № 10, p. 4019–4025.
22. *Кристенсен Р.*  
Введение в механику композитов. М., Мир, 1982, 336 с.

23. *Nemat-Nasser S., Hori M.*  
Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials. Amsterdam/London/  
New York/Tokyo, Elsevier Publishers B.V., 1993.
24. *Kocks U.F.*  
The relation between polycrystal deformation and single crystal deformation. *Met. Trans.*,  
1970, v. 1, № 5, p. 1121–1143.
25. *Lasalmonie A., Strudel J.L.*  
Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials. *J. Mater.  
Sci.*, 1986, v. 21, № 6, p. 1837–1852.
26. *Jang J.S.C., Koch C.C.*  
The Hall-Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling. *Scr. Met.  
Mater.*, 1990, v. 24, № 8, p. 1599–1604.
27. *Gryaznov V.G., Gutkin M.Yu., Romanov A.E., Trusov L.I.*  
On the yield stress of nanocrystals. *J. Mater. Sci.*, 1993, v. 28, № 16, p. 4359–4365.
28. *Hughes G.D., Smith S.D., Pande C.S., Johnson H.R., Armstrong R.W.*  
Hall-Petch strengthening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electro-  
deposited nickel. *Scr. Met.*, 1986, v. 20, № 1, p. 93–97.
29. *Hayashi K., Etoh H.*  
Pressure sintering of iron, cobalt, nickel and copper ultrafine powders and the crystal grain  
size and hardness of the compacts. *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals*, 1989, v. 30, № 11,  
p. 925–931.
30. *Siegel R.W., Ramasamy S., Hahn H., Zongquan L., Ting L., Gronsky R.*  
Synthesis, characterization, and properties of nanophase TiO<sub>2</sub>. *J. Mater. Res.*, 1988, v. 3,  
№ 6, p. 1367–1372.
31. *Siegel R.W., Hahn H., Ramasamy S., Zongquan L., Ting L., Gronsky R.*  
Structures and properties of nanophase TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Colloq.*, 1988, v. 49, № C–5,  
p. 681–686.
32. *Höfler H.J., Averbach R.S.*  
Grain growth in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and its relation to Vickers hardness and fracture  
toughness. *Scr. Met. Mater.*, 1990, v. 24, № 12, p. 2401–2406.
33. *Chokshi A.H., Rosen A., Karch J., Gleiter H.*  
On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scr. Met.*,  
1989, v. 23, № 10, p. 1679–1684.
34. *Nieman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W.*  
Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensati-  
on. *Scr. Met.*, 1989, v. 23, № 12, p. 2013–2018.
35. *Nieman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W.*  
Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. *J. Mater. Res.*, 1991, v. 6, № 5,  
p. 1012–1027.
36. *Morris D.G., Morris M.A.*  
Microstructure and strength of nanocrystalline copper alloy prepared by mechanical alloy-  
ing. *Acta Met. Mater.*, 1991, v. 39, p. 1763–1770.
37. *Fougere G.E., Weertman J.R., Siegel R.W.*  
Processing and mechanical behavior of nanocrystalline Fe. *Nanostruct. Mater.*, 1995,  
v. 5, № 2, p. 127–134.
38. *Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Andrievski R.A., Gunther B.*  
Microhardness and elastic properties of nanocrystalline silver. *Nanostruct. Mater.*, 1993,  
v. 2, № 5, p. 537–544.



39. *Qin X.Y., Wu X.J., Zhang L.D.*  
The microhardness of nanocrystalline silver. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 5, № 1, p. 101–110.
40. *Shen T.D., Koch C.C.*  
Formation and hardening effects in nanocrystalline TiN alloys prepared by mechanical alloying. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 5, № 6, p. 615–629.
41. *Smith T.R., Vecchio K.S.*  
Synthesis and mechanical properties of nanoscale mechanically-milled NiAl. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 5, № 1, p. 11–23.
42. *Liu X.D., Hu Z.Q., Ding B.Z.*  
Hall-Petch relation in nanocrystalline FeMoSiB alloys. *Nanostruct. Mater.*, 1993, v. 2, № 5, p. 545–552.
43. *Liu X.D., Ding B.Z., Hu Z.Q., Lu K., Wang Y.Z.*  
Properties of nanocrystalline FeCuSiB alloys generated by crystallization of the amorphous alloy. *Physica B*, 1993, v. 192, № 4, p. 345–350.
44. *Lu K., Wei W.D., Wang J.T.*  
Microhardness and fracture properties of nanocrystalline NiP alloy. *Scr. Met. Mater.*, 1990, v. 24, № 12, p. 2319–2323.
45. *Palumbo G., Erb U., Aust K.T.*  
Triple line disclination effects on the mechanical behaviour of materials. *Scr. Met. Mater.*, 1990, v. 24, № 12, p. 2347–2350.
46. *Chang H., Höfler H.J., Altstetter C.J., Averbach R.S.*  
Synthesis, processing and properties of nanophase TiAl. *Scr. Met. Mater.*, 1991, v. 25, № 5, p. 1161–1166.
47. *Christman T., Jain M.*  
Processing and consolidation of bulk nanocrystalline titanium-aluminide. *Scr. Met. Mater.*, 1991, v. 25, № 4, p. 767–772.
48. *Kim K., Okazaki K.*  
In: Proc. 1st Intern. Symp. on Mechanical Alloying. Kyoto, Japan, May 1991. *Mater. Sci. Forum*, 1992, v. 88–90, p. 553.
49. *Zhu X., Birringer R., Herr U., Gleiter H.*  
X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. *Phys. Rev. B*, 1987, v. 35, № 17, p. 9085–9090.
50. *Jorra E., Franz H., Peisl J., Wallner G., Petry W., Haubold T., Birringer R., Gleiter H.*  
Small-angle neutron scattering from nanocrystalline Pd. *Phil. Mag. B*, 1989, v. 60, № 2, p. 159–168.
51. *Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H.*  
EXAFS studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure. *Phys. Lett. A*, 1989, v. 135, № 8–9, p. 461–466.
52. *Herr U., Jing J., Birringer R., Conser U., Gleiter H.*  
Investigation of nanocrystalline iron materials by Mössbauer spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, v. 50, № 8, p. 472–474.
53. *Schaefer H.-E., Würshum R.*  
Positron lifetime spectroscopy in nanocrystalline iron. *Phys. Lett. A*, 1987, v. 119, № 7, p. 370–374.
54. *Würshum R., Scheytt M., Schaefer H.-E.*  
Nanocrystalline metals and semiconductors studied by positron lifetime spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. A*, 1987, v. 102, № 1, p. 119–126.

55. *Shaefer H.-E., Würshum R., Birringer R., Gleiter H.*  
Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 1988, v. 38, № 14, p. 9545–9554.
56. *Фридель Ж.*  
Дислокации. М., Мир, 1967, 644 с.
57. *Gleiter H.*  
Nanocrystalline materials. *Progr. Mater. Sci.*, 1989, v. 33, p. 223–315.
58. *Gleiter H.*  
Materials with ultrafine microstructures: retrospective and perspective. *Nanostruct. Mater.*, 1992, v. 1, № 1, p. 1–19.
59. *Gleiter H.*  
Nanocrystalline materials: state of art and perspectives. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 6, № 1–4, p. 3–14.
60. *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.*  
Поры в твердом теле. М., Энергоатомиздат, 1990, 376 с.
61. *Armstrong R.W.*  
The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials. *Met. Trans.*, 1970, v. 1, № 5, p. 1169–1176.
62. *Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П.*  
Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов. Киев, Наукова думка, 1987, 245 с.
63. *Армстронг Р.В.*  
Прочностные свойства металлов со сверхмелким зерном. В кн.: Сверхмелкое зерно в металлах. Под ред. Л.К. Гордиенко. М., Металлургия, 1973, с. 11–39.
64. *Erb U., El-Sherik A.M., Palumbo G., Aust K.T.*  
Synthesis, structure and properties of electroplated nanocrystalline materials. *Nanostruct. Mater.*, 1993, v. 2, № 4, p. 383–390.
65. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Перетурина И.А., Кузнецов В.Н.*  
Прочность и пластичность сплава PdCuSi в аморфном и нанокристаллическом состоянии. *ФММ*, 1996, т. 81, № 1, с. 162–170.
66. *Носкова Н.И.*  
Структура и свойства нанокристаллических многофазных сплавов. В кн.: Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. Екатеринбург, УрО РАН, 1997, с. 5–20.
67. *Noskova N.I.*  
The nanocrystalline alloys: the structure and properties. In: *Nanostructured Materials: Science and Technology*. Eds. G.-M. Chow, N.I. Noskova. Dordrecht/Boston/London, Kluwer Acad. Publ., 1998, p. 93–119.
68. *Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.*  
Disclinations and yield stress of metallic glass-nanocrystal composites. *Nanostruct. Mater.*, 1993, v. 2, № 6, p. 631–636.
69. *Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.*  
On role of disclinations in deformation processes in polycrystals and metallic glass-nanocrystal composites. In: *Strength of Materials. Proc. 10th Int. Conf. ICSMA-10*, Sendai, Japan, 21–26 Aug. 1994. Eds. H. Oikawa, K. Maruyama, S. Takeuchi, M. Yamaguchi. Sendai, The Japan Inst. Metals, 1994, p. 227–230.
70. *Carsley J.E., Ning J., Milligan W.W., Hackney S.A., Aifantis E.C.*  
A simple, mixtures-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 5, № 4, p. 441–448.

71. *Kim H.S.*  
A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials. *Scr. Mater.*, 1998, v. 39, № 8, p. 1057–1061.
72. *Konstantinidis D.A., Aifantis E.C.*  
On the “anomalous” hardness of nanocrystalline materials. *Nanostruct. Mater.*, 1998, v. 10, № 7, p. 1111–1118.
73. *Жорин В.А., Федоров В.Б., Галкина Е.Г., Татьянан Е.В., Ениколопян Н.С.*  
Формирование ультратонкой структуры в никелиде титана при пластическом течении под высоким давлением. Доклады АН СССР, 1984, т. 275, № 6, с. 1447–1449.
74. *Морохов И.Д., Федоров В.Б., Галкина Е.Г., Татьянан Е.В.*  
Изучение гетерогенной структуры и свойств никелида титана после обработки давлением. В кн.: Физикохимия ультрадисперсных систем. Под ред. И.В. Тананаева. М., Наука, 1987, с. 157–160.
75. *Глезер А.М., Молотилов Б.В., Овчаров В.П., Утевская О.Л., Чичерин Ю.Е.*  
Структура и механические свойства сплавов FeCrV при переходе из аморфного состояния в кристаллическое. ФММ, 1987, т. 64, № 6, с. 1106–1109.
76. *Овидько И.А.*  
Дефекты в конденсированных средах: стеклах, магнетиках, сверхтекучих жидкостях. Л., Знание, 1991, 247 с.
77. *Romanov A.E., Vladimirov V.I.*  
Disclinations in Crystalline Solids. In: *Dislocations in Solids*. Ed. F.R.N. Nabarro. Amsterdam, North-Holland, 1992, v. 9, p. 191–402.
78. *Лихачев В.А., Шудегов В.Е.*  
Принципы организации аморфных структур. СПб, Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 1999, 228 с.
79. *Rivier N.*  
Continuous random network from graphs to glasses. *Adv. Phys.*, 1987, v. 36, № 1, p. 95–134.
80. *Рыбин В.В.*  
Большие пластические деформации и разрушение металлов. М., Metallurgia, 1986, 224 с.
81. *Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A., Romanov A.E.*  
Intersection of dislocations with disclinations and flow stress in metallic glasses. *Radiat. Eff. Def. Sol.*, 1994, v. 129, № 3–4, p. 239–255.
82. *Писаренко Г.С., Яковлев А.П., Матвеев В.В.*  
Справочник по сопротивлению материалов. Киев, Наукова думка, 1988, 736 с.
83. *Tabor D.*  
*The Hardness of Metals*. London, Oxford University Press, 1951, p. 107.
84. *Morris R.C.*  
Disclination-dislocation model of metallic glass structures. *J. Appl. Phys.*, 1979, v. 50, № 5, p. 3250–3257.
85. *Chou C.-P., Davis L.A., Narasimhan M.C.*  
Elastic constants of metallic glasses. *Scr. Met.*, 1977, v. 11, № 5, p. 417–423.
86. *Davis L.A., Yeow Y.T., Anderson P.M.*  
Bulk stiffnesses of metallic glasses. *J. Appl. Phys.*, 1982, v. 53, № 7, p. 4834–4837.
87. *El-Sherik A.M., Erb U., Palumbo G., Aust K.T.*  
Deviations from Hall-Petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel. *Scr. Met. Mater.*, 1992, v. 27, № 9, p. 1185–1188.

88. *Jago R.A., Hansen N.*  
Grain-size effects in the deformation of polycrystalline iron. *Acta Met. Mater.*, 1986, v. 34, № 9, p. 1711–1720.
89. *Behnood N., Douthwaite R.M., Evans J.T.*  
The yield and flow stress of Cu–1%Cd alloy. *Acta Met.*, 1980, v. 28, № 8, p. 1133–1142.
90. *Fougere G.E., Weertman J.R., Siegel R.W., Kim S.*  
Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd. *Scr. Met. Mater.*, 1992, v. 26, № 12, p. 1879–1883.
91. *Wang N., Wang Z., Aust K.T., Erb U.*  
Effect of grain size on the mechanical properties of nanocrystalline materials. *Acta Met. Mater.*, 1995, v. 43, p. 519.
92. *Nieh T.G., Wadsworth J.*  
Hall – Petch relation in nanocrystalline solids. *Scr. Met. Mater.*, 1991, v. 25, № 5, p. 955–958.
93. *Nieman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W.*  
Mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Nanostruct. Mater.*, 1992, v. 1, № 2, p. 185–190.
94. *Weertman J.R.*  
Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals. *Mater. Sci. Eng. A*, 1993, v. 166, № 1–2, p. 161–167.
95. *Youngdahl C.J., Sanders P.G., Eastman J.A., Weertman J.R.*  
Compressive yield strengths of nanocrystalline Cu and Pd. *Scr. Mater.*, 1997, v. 37, № 6, p. 809–813.
96. *Kim H.S., Estrin Y., Bush M.B.*  
Plastic deformation behaviour of fine-grained materials. *Acta Mater.*, 2000, v. 48, № 2, p. 493–504.
97. *Ovid'ko I.A.*  
Quasi-nanocrystalline materials. *Nanostruct. Mater.*, 1997, v. 8, № 2, p. 149–153.
98. *Ovid'ko I.A.*  
Quasiperiodic interfaces and tilt boundaries of finite extent. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, v. 280, № 2, p. 355–358.
99. *Estrin Y.*  
Dislocation density-related constitutive modeling. In: *Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation*. Eds. A.S. Krausz, K. Krausz. N.Y., Acad. Press, 1996, p. 69–106.
100. *Sanders P.G., Eastman J.A., Weertman J.A.*  
Tensile behavior of nanocrystalline copper. In: *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*. Eds. C. Suryanarayana, J. Singh, F.H. Froes. Warrendale. PA, TMS, 1996, p. 379–386.
101. *Suryanarayana R., Frey C.A., Sastry S.M.L., Waller B.E., Bates S.E., Buhro W.E.*  
Mechanical properties of nanocrystalline copper produced by solution-phase synthesis. *J. Mater. Res.*, 1996, v. 11, № 2, p. 439–448.
102. *Li J.C.M., Chou Y.T.*  
The role of dislocations in the flow stress grain size relationships. *Met. Trans.*, 1970, v. 1, № 5, p. 1145–1159.
103. *Mitchell T.E., Hecker S.S., Smialek R.L.*  
Dislocation pile-ups in anisotropic crystals. *Phys. Stat. Sol.*, 1965, v. 11, p. 585–594.
104. *Armstrong R.W., Head A.K.*  
Dislocation quenching and fracture in an elastically anisotropic material. *Acta Met.*, 1965, v. 13, № 7, p. 759–764.

105. *Pande C.S., Masumura R.A.*  
Effect of elastic-anisotropy on the brittle-fracture of a polycrystalline solid. In: *Advances in Fracture Research. Proc. 6th Intern. Conf. Fracture, New Delhi, India, 4–10 Dec. 1984*, v. 1–6. Eds. S.P. Valluri, D.M.R. Taplin, P.R. Rao, J.F. Knott, R. Dubey. Oxford, Pergamon Press, 1986, p. 857–862.
106. *Louat N.*  
Alloys, strong at room and elevated temperatures from powder-metallurgy. *Acta Met.*, 1985, v. 33, № 1, p. 59–69.
107. *Evans A.G., Hirth J.P.*  
Deformation of nanoscale cermets. *Scr. Met. Mater.*, 1992, v. 26, № 11, p. 1675–1680.
108. *Pande C.S., Masumura R.A.*  
In: *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*. Eds. C. Suryanarayana, J. Singh, F.H. Froes. Warrendale, PA, TMS, 1996, p. 387.
109. *Chou Y.T.*  
Dislocation pile-ups against a locked dislocation of a different Burgers vector. *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, № 5, p. 2080–2085.
110. *Valiev R.Z., Kozlov E.V., Ivanov Yu.F., Lian J., Nazarov A.A., Baudelet B.*  
Deformation behavior of ultrafine-grained copper. *Acta Mater.*, 1994, v. 42, p. 2467–2473.
111. *Мальгин Г.А.*  
Нарушение закона Холла-Петча в микро- и нанокристаллических материалах. *ФТТ*, 1995, т. 37, № 8, с. 2281–2292.
112. *Li J.C.M.*  
Petch relation and grain boundary sources. *Trans. TMS-AIME*, 1963, v. 227, № 1, p. 239–247.
113. *Lu K., Sui M.L.*  
An explanation to the abnormal Hall-Petch relation in nanocrystalline materials. *Scr. Met. Mater.*, 1993, v. 28, p. 1465–1470.
114. *Seattergood R.O., Koch C.C.*  
A modified model for Hall-Petch behavior in nanocrystalline materials. *Scr. Mater.*, 1992, v. 27, № 9, p. 1195–1200.
115. *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z., Baudelet B.*  
The role of internal stresses in the deformation behaviour of nanocrystals. In: *Strength of Materials: Fundamental Physical Aspects of the Strength of Crystalline Materials (ICSMA-10). Proc. 10th Int. Conf., Sendai, Japan, 21–26 Aug. 1994*. Eds. H. Oikawa, K. Maruyama, S. Takeuchi, M. Yamaguchi. Sendai, The Japan Institute of Metals, 1994, p. 877–879.
116. *Nazarov A.A.*  
On the pile-up model of the grain size-yield stress relation for nanocrystals. *Scr. Mater.*, 1996, v. 34, № 5, p. 697–701.
117. *Lian J., Baudelet B., Nazarov A.A.*  
Model for the prediction of the mechanical behaviour of nanocrystalline materials. *Mater. Sci. Eng. A*, 1993, v. 172, p. 23–29.
118. *Зайченко С.Г., Глезер А.М.*  
Дисклинационный механизм пластической деформации нанокристаллических материалов. *ФТТ*, 1997, т. 39, № 11, с. 2023–2028.
119. *Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E.*  
Size effects of dislocation stability in small particles and microcrystallites. *Scr. met.*, 1989, v. 23, № 8, p. 1443–1448.

120. *Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I.*  
Size effects of dislocation stability in nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 1991, v. 44, № 1, p. 42–46.
121. *Romanov A.E.*  
Continuum theory of defects in nanoscaled materials. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 6, № 1–4, p. 125–134.
122. *Siegel R.W.*  
Nanophase materials. In: *Encycl. of Appl. Physics*, v. 11. Ed. G.L. Trigg. Weinheim, VCH, 1994, p. 173–200.
123. *Hahn H., Mondal P., Padmanabhan K.A.*  
Plastic deformation of nanocrystalline materials. *Nanostruct. Mater.*, 1997, v. 9, № 1–8, p. 603–606.
124. *Astanin V.V., Sisanbaev A.V., Pshenichnyuk A.I., Kaibyshev O.A.*  
Self-organization of cooperative grain boundary sliding in aluminium tricrystals. *Scr. Mater.*, 1997, v. 36, № 1, p. 117–122.
125. *Van Swygenhoven H.V., Spaczer M., Caro A., Farkas D.*  
Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals. *Phys. Rev. B*, 1999, v. 60, № 1, p. 22–25.
126. *Van Swygenhoven H., Spaczer M., Caro A.*  
Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: a comparison between Cu and Ni. *Acta Mater.*, 1999, v. 47, № 10, p. 3117–3126.
127. *Schiotz J., Vegge T., Di Tiolla F.D., Jakobsen K.W.*  
Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals. *Phys. Rev. B*, 1999, v. 60, № 17, p. 11971–11983.
128. *Yamakov V., Wolf D., Salazar M., Phillpot S.R., Gleiter H.*  
Length-scale effects in the nucleation of extended lattice dislocations in nanocrystalline Al by molecular-dynamics simulation. *Acta Mater.*, 2001, v. 49, № 14, p. 2713–2722.
129. *Yamakov V., Wolf D., Phillpot S.R., Gleiter H.*  
Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation. *Acta Mater.*, 2002, v. 50, № 1, p. 61–73.
130. *Yamakov V., Wolf D., Phillpot S.R., Mukherjee A.K., Gleiter H.*  
Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation. *Nature Materials*, 2002, v. 1, p. 45–48.
131. *Burton B.*  
Interface reaction controlled diffusional creep – consideration of grain-boundary dislocation climb sources. *Mat. Sci. Eng.*, 1972, v. 10, № 1, p. 9.
132. *Kurzydowski K.J.*  
A model for the flow stress dependence on the distribution of grain size in polycrystals. *Scr. Met. Mater.*, 1990, v. 24, p. 879–883.
133. *MacHahon G., Erb U.*  
Bulk amorphous and nanocrystalline Ni-P alloys by electroplating. In: *Microstructured Science.*, v. 17. Eds. P.J. Kenny et al. Metals Park, OH, ASM, 1989, p. 447.
134. *Fedorov A.A., Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.*  
Triple junction diffusion and plastic flow in fine-grained materials. *Scr. Mater.*, 2002, v. 47, № 1, p. 51–55.
135. *King A.H.*  
The geometric and thermodynamic properties of grain boundary junctions. *Interf. Sci.*, 1999, v. 7, № 3–4, p. 251–271.

136. *Palumbo G., Aust K.T.*  
Triple-line corrosion in high-purity nickel. *Mater. Sci. Eng. A*, 1989, v. 113, p. 139–147.
137. *Yin K.M., King A.H., Hsieh T.E., Chen F.R., Kai J.J., Chang L.*  
Segregation of bismuth to triple junctions in copper. *Microscopy and Microanalysis*, 1997, v. 3, p. 417–422.
138. *Czubayko U., Sursaeva V.G., Gottstein G., Shvindlerman L.S.*  
Steady state motion of triple junctions: Theory and Experiment. In: *Grain Growth in Polycrystalline Materials*, v. 3. Eds. H. Weiland, B.L. Adams, A.D. Rollett. Pittsburg, TMS, 1998, p. 423–430.
139. *Osipov A.V., Ovid'ko I.A.*  
Diffusion-induced decay of disclinations and solid state amorphization in mechanically alloyed materials. *Appl. Phys. A*, 1992, v. 54, № 3, p. 517–519.
140. *Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.*  
Disclinations, amorphization and microcrack generation at grain boundary junctions in polycrystalline solids. *Phil. Mag. A*, 1994, v. 70, № 4, p. 561–575.
141. *Owusu-Boahen K., King A.H.*  
The early stages of plastic yielding in polycrystalline gold thin films. *Acta Mater.*, 2001, v. 49, № 2, p. 237–247.
142. *Gottstein G., King A.H., Shvindlerman L.S.*  
The effect of triple junction drag on grain growth. *Acta Mater.*, 2000, v. 48, № 2, p. 397–403.
143. *Horvath J., Birringer R., Gleiter H.*  
Diffusion in nanocrystalline materials. *Solid State Comm.*, 1987, v. 62, p. 319.
144. *Schaefer H.-E., Würschum H., Gessmann T., Stöckl G., Scharwaechter P., Frank W., Valiev R.Z., Fecht H.-J., Moelle C.*  
Diffusion and free volumes in nanocrystalline Pd. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 6, № 5–8, p. 869–872.
145. *Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ratochka I.V., Ivanov K.V.*  
Diffusion-induced creep of polycrystalline and nanostructured metals. *Nanostruct. Mater.*, 1999, v. 12, № 5–8, p. 1127–1130.
146. *Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Valiev R.Z., Lowe T.C.*  
Copper grain boundary diffusion and diffusion induced creep in nanostructured nickel. In: *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*. NATO Science Ser. Eds. T.C. Lowe, R.Z. Valiev. Dordrecht, Kluwer, 2000, p. 261.
147. *Рабухин В.Б.*  
О механизме действия тройных стыков границ в процессах зернограничной неупругости. *Поверхность. Физ., хим., мех.*, 1986, № 7, с. 126–130.
148. *Kim H.S., Estrin Y., Bush M.B.*  
Constitutive modeling of strength and plasticity of nanocrystalline metallic materials. *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, v. 316, № 1, p. 195–199.
149. *Witney A.B., Sanders P.G., Weertman J.R., Eastman J.A.*  
Fatigue of nanocrystalline copper. *Scr. Met. Mater.*, 1995, v. 33, № 12, p. 2025–2030.
150. *Андреевский Р.А., Калинин Г.В., Кобелев Н.П., Сойфер Я.М., Штанский Д.В.*  
Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитритных пленок. *ФТТ*, 1997, т. 39, № 10, с. 1859–1864.
151. *Andrievskii R.A.*  
The state-of-the-art of nanostructured high melting point compound-based materials. In: *Nanostructured Materials: Science and Technology*. NATO ASI Ser., v. 50. Eds. G.M. Chow, N.I. Noskova. Dordrecht, Kluwer Acad. Publ., 1998, p. 263–282.

152. *Radmanabhan K.A., Davies G.J.*  
Superplasticity. Berlin, Springer, 1980.
153. *Новиков И.И., Портной В.К.*  
Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М., Metallurgia, 1981, 168 с.
154. *Кайбышев О.А.*  
Сверхпластичность промышленных сплавов. М., Metallurgia, 1984, 263 с.
155. *Siegel R.W.*  
Is superplasticity in the future of nanophase materials? Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, v. 196, p. 59–70.
156. *Pilling J., Ridley N.*  
Superplasticity in Crystalline Solids. London, The Institute of Metals, 1989.
157. *Mukherjee A.K.*  
Superplasticity in metals, ceramics and intermetallics. In: Materials Science and Technology, v. 6. Eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Weinheim, VCH Publishers, 1993, p. 407.
158. *Zelin M.G., Mukherjee A.K.*  
Geometrical aspects of superplastic flow. Mater. Sci. Eng. A, 1996, v. 208, № 2, p. 210–225.
159. *McFadden S.X., Mishra R.S., Valiev R.Z., Zhylyayev A.P., Mukherjee A.K.*  
Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys. Nature, 1999, v. 398, № 6729, p. 684–686.
160. *Salishchev G.A., Valiakhmetov O.R., Galejev R.M.*  
Formation of submicrocrystalline structure in the titanium alloy VT8 and its influence on mechanical properties. J. Mater. Sci., 1993, v. 28, № 11, p. 2898–2902.
161. *Jain M., Christman T.*  
Synthesis, processing, and deformation of bulk nanophase Fe<sub>28</sub>Al<sub>2</sub>Cr intermetallic. Acta Met. Mater., 1994, v. 42, № 6, p. 1901–1911.
162. *Mishra R.S., Valiev R.Z., Mukherjee A.K.*  
The observation of tensile superplasticity in nanocrystalline materials. Nanostruct. Mater., 1997, v. 9, № 1–8, p. 473–476.
163. *Astanin V.V., Kaibyshev O.A., Faizova S.N.*  
Cooperative grain-boundary sliding under superplastic flow. Scr. Met. Mater., 1991, v. 25, № 12, p. 2663–2668.
164. *Yang H.S., Zelin M.G.*  
Strain induced morphological changes of  $\alpha_2$  and  $\beta$ -phases in Ti<sub>3</sub>Al alloys during superplastic deformation. Scr. Met. Mater., 1992, v. 26, № 11, p. 1707–1712.
165. *Zelin M.G., Mukherjee A.K.*  
Analysis of the cooperative grain boundary sliding in terms of cellular dislocations. Phil. Mag. A, 1993, v. 68, № 6, p. 1183–1193.
166. *Zelin M.G., Dunlap M.R., Rosen R., Mukherjee A.K.*  
The direct observation of cooperative grain-boundary sliding and migration during superplastic deformation of lead-tin eutectic in shear. J. Appl. Phys., 1993, v. 74, № 8, p. 4972–4982.
167. *Zelin M.G., Mukherjee A.K.*  
Microstructural aspects of non-homogeneity of grain-boundary sliding. J. Mater. Sci., 1993, v. 28, № 24, p. 6767–6773.
168. *Zelin M.G., Krasilnikov N.A., Valiev R.Z., Grabski M.W., Yang H.S., Mukherjee A.K.*  
Microstructural aspects of the nonhomogeneity of superplastic deformation at the level of grain groups. Acta Met. Mater., 1994, v. 42, № 1, p. 119–126.



169. Zelin M.G., Mukherjee A.K.  
Cooperative phenomena at grain boundaries during superplastic flow. *Acta Metall. Mater.*, 1995, v. 43, № 6, p. 2359–2372.
170. Zelin M.G., Mukherjee A.K.  
High temperature deformation behavior of titanium samples with superplastic layer. *J. Mater. Res.*, 1995, v. 10, № 4, p. 864–869.
171. Morral J.E., Ashby M.F.  
Dislocated cellular structures. *Acta Metall.*, 1974, v. 22, № 5, p. 567–575.
172. Zelin M.G., Guillard S., Mukherjee A.K.  
Cellular dislocations: experiment and modeling. *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, v. 309–310, p. 514–519.
173. Хурт Дж., Ломе И.  
Теория дислокаций. М., Атомиздат, 1972, 600 с.
174. Nix W.D.  
In: *Rate Processes and Plastic Deformation in Materials*, v. 4. Eds. J.C.M. Li, A.K. Mukherjee. Metals Park, OH, American Society of Metals, 1975, p. 384.
175. Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.  
On role of interfaces in plastic deformation processes in nanostructured boride and nitride films. *J. Mater. Processing & Manufacturing Science*, 1998, v. 7, № 1, p. 59–65.
176. Gutkin M.Yu., Aifantis E.C.  
Screw dislocation in gradient elasticity. *Scr. Mater.*, 1996, v. 35, № 11, p. 1353–1358.
177. Gutkin M.Yu., Aifantis E.C.  
Edge dislocation in gradient elasticity. *Scr. Mater.*, 1997, v. 36, № 1, p. 129–135.
178. Gutkin M.Yu., Aifantis E.C.  
Dislocations in the theory of gradient elasticity. *Scr. Mater.*, 1999, v. 40, № 5, p. 559–566.
179. Гуткин М.Ю., Айфантис Е.С.  
Дислокации и дисклинации в градиентной теории упругости. *ФТТ*, 1999, т. 41, № 12, с. 2158–2166.
180. Gutkin M.Yu.  
Nanoscopy of dislocations and disclinations in gradient elasticity. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2000, v. 1, № 1, p. 27–60.
181. Johnson K.L.  
*Contact Mechanics*, chap. 1–5. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1985.
182. Milman V.Yu.  
Analysis of microhardness behavior. *Acta Mater.*, 1994, v. 42, p. 1349–1356.
183. Valiev R.Z., Langdon T.G.  
An investigation of the role of intragranular dislocation strain in the superplastic lead-62% tin eutectic alloy. *Acta Metall.*, 1993, v. 41, № 3, p. 949–954.
184. Seefeldt M., Van Houtte P.  
A disclination-based model for anisotropic substructure development and its impact on the critical resolved shear stresses. *Mater. Phys. Mech.*, 2000, v. 1, № 2, p. 133–139.
185. Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.  
Transformations of low-angle tilt boundaries in high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. B*, 2001, v. 63, № 6, 064515 (9 pages).
186. Bobylev S.V., Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G.  
Effects of misfit stresses on the structure and transport properties of grain boundaries in high- $T_c$  superconducting films. *Phys. Rev. B*, 2001, v. 64, № 22, 224507.
187. Harris K.E., Singh V.V., King A.H.  
Grain rotation in thin films of gold. *Acta Mater.*, 1998, v. 46, № 8, p. 2623–2633.

188. *Müllner P., Kuschke W.-M.*  
Disclinations due to grain boundary relaxation in fine-grained materials and thin films. *Scr. Mater.*, 1997, v. 36, № 12, p. 1451–1455.
189. *Seefeldt M.*  
Disclinations in large-strain plastic deformation and work-hardening. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2001, v. 2, № 1, p. 44–79.
190. *Gryaznov V.G., Trusov L.I.*  
Size effect in micromechanics of nanocrystals. *Progr. Mater. Sci.*, 1993, v. 37, № 4, p. 290–400.
191. *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.*  
Random disclination ensembles in ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation. *Scr. Mater.*, 1996, v. 34, № 5, p. 729–734.
192. *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.*  
Models of the defect structure and analysis of the mechanical behavior of nanocrystals. *Nanostruct. Mater.*, 1995, v. 6, № 5–8, p. 775–778.
193. *Валиев Р.Э., Александров И.В.*  
Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М., Логос, 2000, 272 с.
194. *Gutkin M.Yu., Mikaelyan K.N., Romanov A.E., Klimanek P.*  
Disclination models of misorientation band generation and propagation. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2002, v. 193, № 1, p. 35–52.
195. *Ovid'ko I.A.*  
Deformation of nanostructures. *Science*, 2002, v. 295, p. 2386.
196. *Gutkin M.Yu., Kolesnikova A.L., Ovid'ko I.A., Skiba N.V.*  
Rotational deformation in fine-grained materials prepared by severe plastic deformation. *J. Metastable & Nanostruct. Mater.*, 2002, v. 12, p. 47–58.
197. *Лихачев В.А., Хайров Р.Ю.*  
Введение в теорию дисклинаций. Л., Изд-во Ленинградского ун-та, 1975, 183 с.
198. *Де Вит Р.*  
Континуальная теория дисклинаций. М., Мир, 1977, 208 с.
199. *Владимиров В.И., Романов А.Е.*  
Дисклинации в кристаллах. Л., Наука, 1986, 224 с.

**Статья поступила в редакцию 6 февраля 2003 года**