

Современные проблемы физики наноструктурных материалов

Механические свойства и механизмы деформации наноматериалов

Соотношение Холла-Петча

Hall E.O. (1951), Petch N.J. (1953)

Предел текучести поликристаллов:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

Соотношение для твердости (микротвердости):

$$H_V \approx 3\sigma_y$$

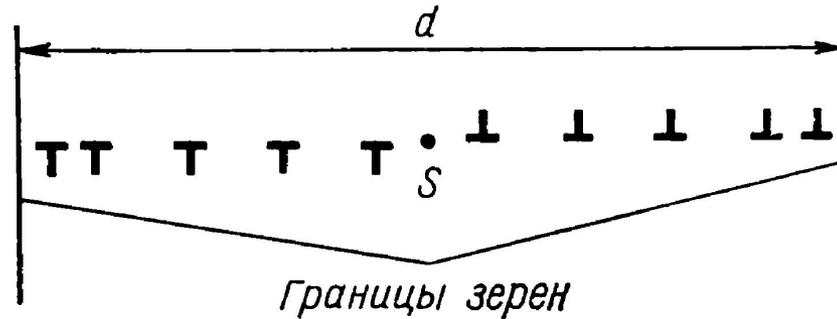
$$H_V = H_{V0} + k_V d^{-1/2}$$

При низких температурах границы зерен играют упрочняющую роль. Предел текучести поликристаллов увеличивается ус уменьшением размера зерен.

ОБЪЯСНЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ХОЛЛА-ПЕТЧА

ХИРТ ДЖ., ЛОТЕ И. ТЕОРИЯ ДИСЛОКАЦИЙ. С. 530

модель прорыва дислокационных скоплений



$$\sigma^* = \frac{\pi}{4} N\sigma, \quad N = \frac{(1-\nu)\sigma d}{Gb}$$

σ^* – напряжение прорыва головной дислокации через ГЗ
 N – число дислокаций в дислокационном скоплении
 σ – приложенное напряжений

$$\sigma^* = \frac{\pi(1-\nu)d}{4G} \sigma^2$$

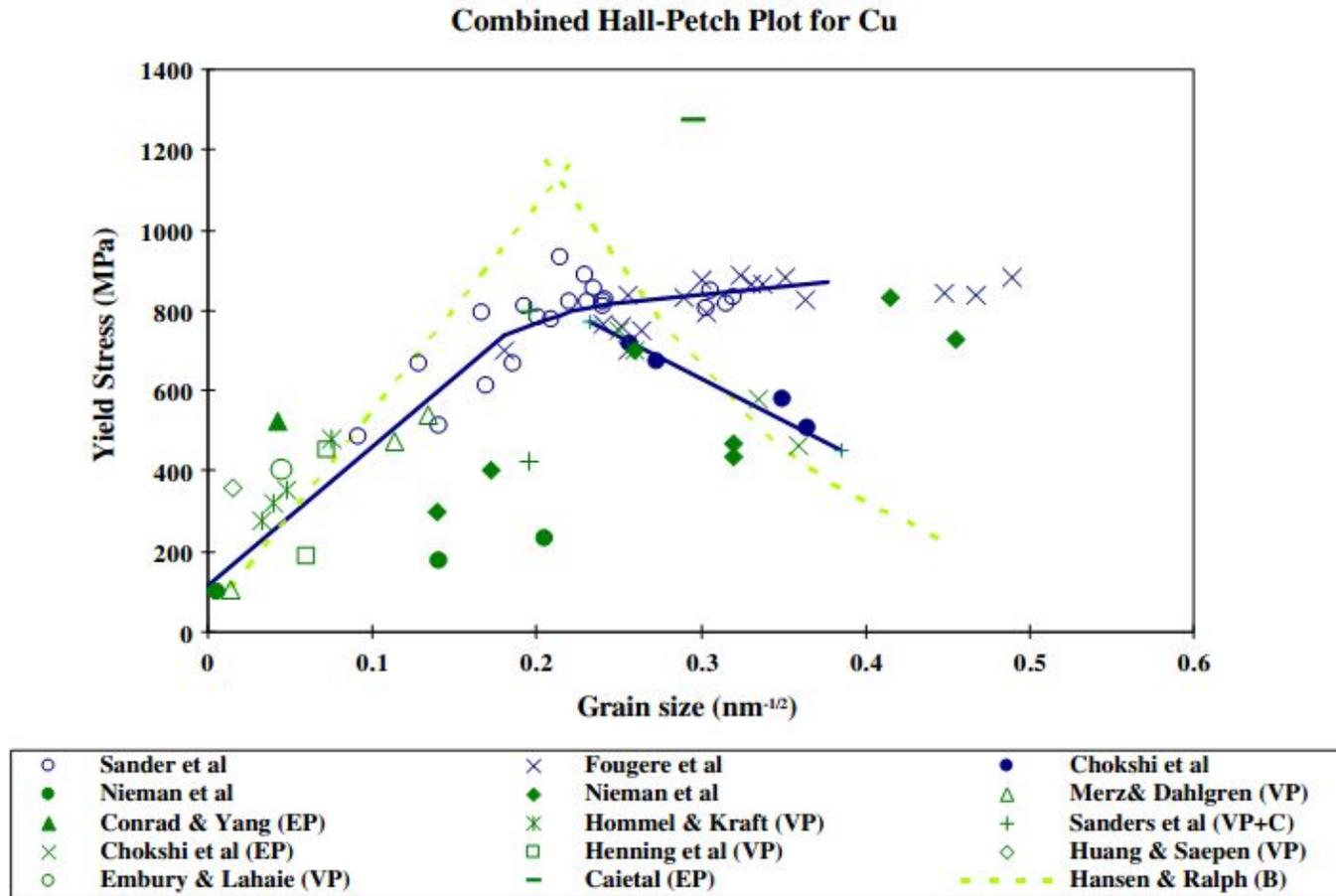
$$\sigma_y = \left[\frac{4G\sigma^*}{\pi(1-\nu)} \right]^{1/2} d^{-1/2}$$

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

Модель прорыва дислокационных скоплений является одной из физически наиболее ясных и физически обоснованных объяснений соотношения Холла-Петча

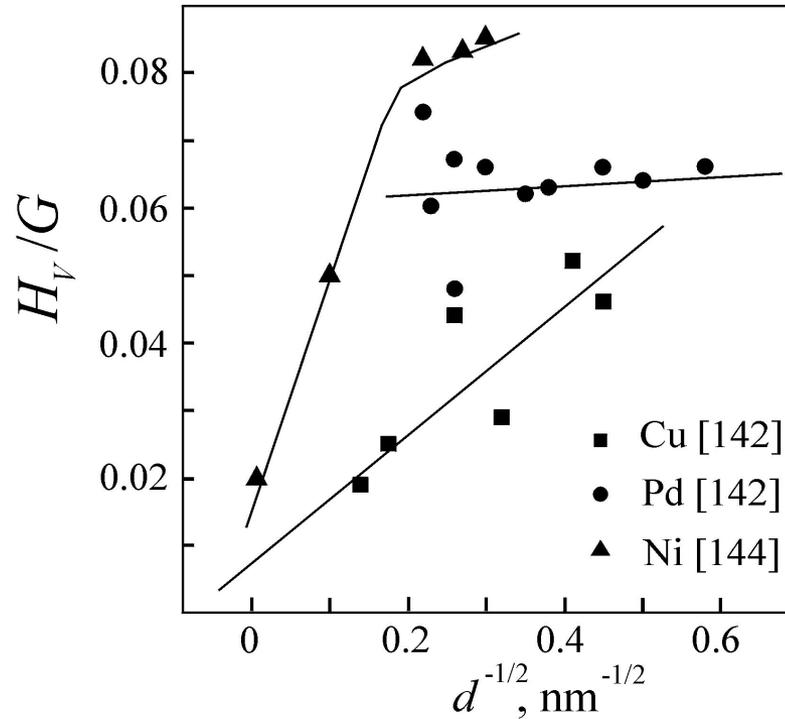
СОТНОШЕНИЕ ХОЛЛА-ПЕТЧА ДЛЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ СИ



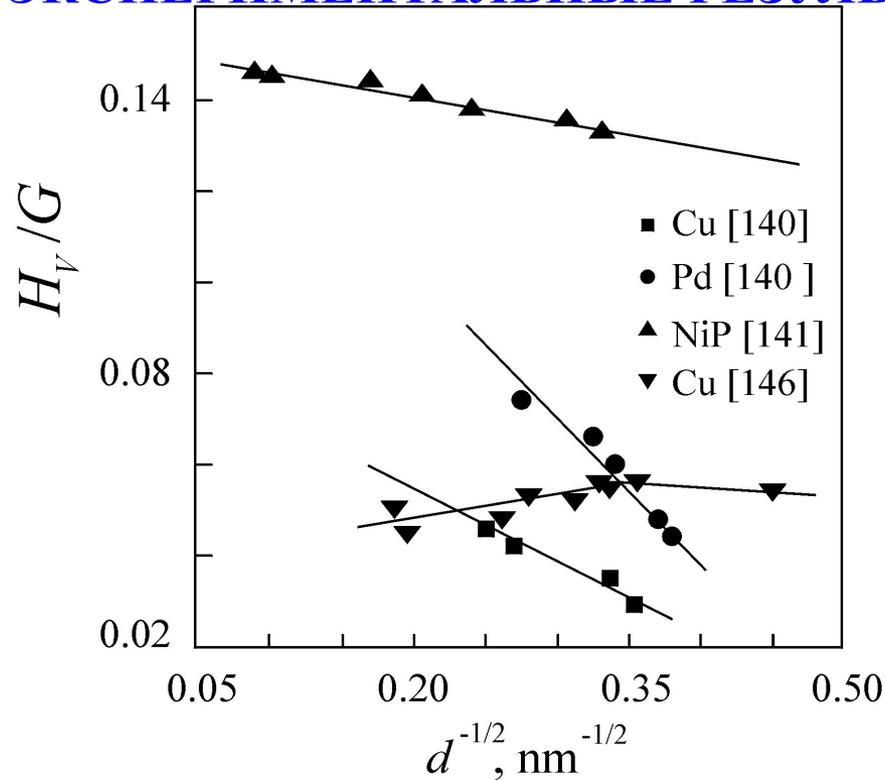
Во многих случаях при $d < 20-25$ нм наблюдается «отрицательное» соотношение ХП: микротвердость убывает с уменьшением размера зерен. В ряде случаев наклон соотношения остается положительным, но уменьшается.

СООТНОШЕНИЕ ХОЛЛА-ПЕТЧА ДЛЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ



Анализ показал, что наклон остается положительным, если перед измерениями образцы не отжигались, то есть имели одно и то же состояние, отличающееся только размером зерен.

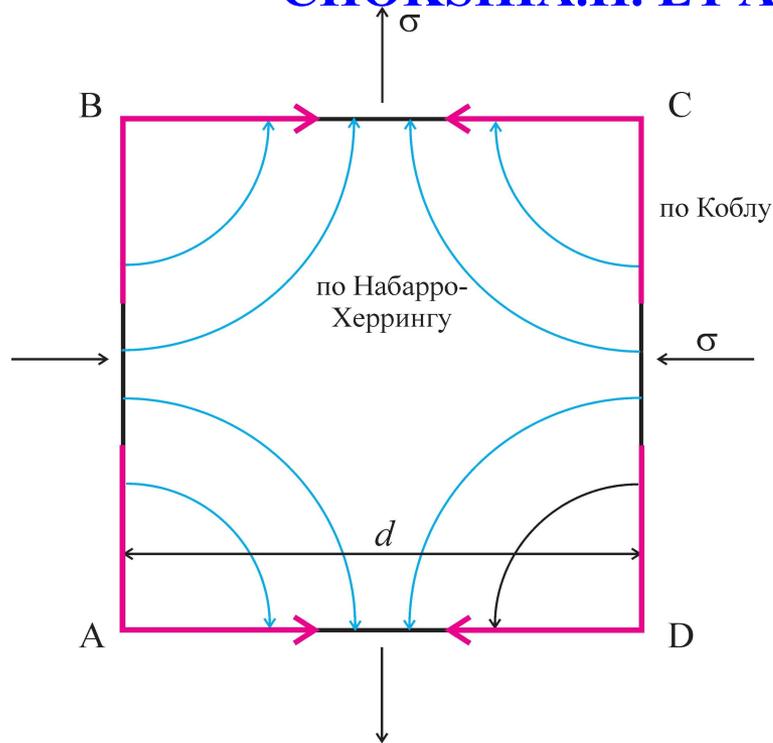
СОТНОШЕНИЕ ХОЛЛА-ПЕТЧА ДЛЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ



Если образцы с разным размером зерен получаются путем отжига и роста зерен в образцах, имеющих минимальный размер зерен, наблюдается отрицательный наклон соотношения Х.-П. Отжиг уменьшает пористость и внутренние напряжения. Влияние пор очевидно – они уменьшают прочностные характеристики.

ОБЪЯСНЕНИЕ НАРУШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ХОЛЛА-ПЕТЧА

1. УЧЕТ ДИФФУЗИОННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ CHOKSHIA.N. ET AL. SCR. METALL. 1989.23. 1679



Скорость диффузионной ползучести
По Набарро-Херрингу:

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{D_l \sigma V_a}{kT d^2}$$

По Коблу:

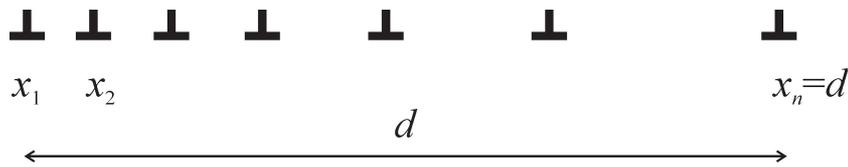
$$\dot{\epsilon} = \frac{148 \delta D_b V_a \sigma}{\pi k T d^3},$$

При уменьшении размера зерен скорость диффузионной ползучести увеличивается, поэтому даже при комнатной температуре этот вид деформации может вносить вклад в общую деформацию, приводя к уменьшению напряжения деформации с уменьшением d .

ОБЪЯСНЕНИЕ НАРУШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ХОЛЛА-ПЕТЧА

2. УЧЕТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА

PANDE C.S. ET AL. NANOSTR. MATER. 1993. 2. 323. NAZAROV A.A. SCR.
MATER. 1996. 34. 697



Уравнение для координат дислокаций (L
– полином Лагерра):

$$L'_n\left(\frac{2\tau x}{Ab}\right) = 0 \quad A = G / 2\pi(1 - \nu)$$

$$n \gg 1: \quad d = 4n(Ab / 2\tau) \quad \tau = \tau_C / n \quad \tau = (2Ab\tau_C)^{1/2} d^{-1/2}$$

Для поликристалла напряжение растяжения $\sigma = M\tau$, $M = 3,06$ для г.ц.к.
металлов (множитель Тейлора)

$$\sigma = M(2Ab\tau_C)^{1/2} d^{-1/2}$$

Обычное решение, полученное для больших n (больших d), не справедливо
для малого количества дислокаций в скоплении

ОБЪЯСНЕНИЕ НАРУШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ

ХОЛЛА-ПЕТЧА

2. УЧЕТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

PANDE C.S. ET AL. NANOSTR. MATER. 1993. 2. 323. NAZAROV A.A. SCR. MATER.

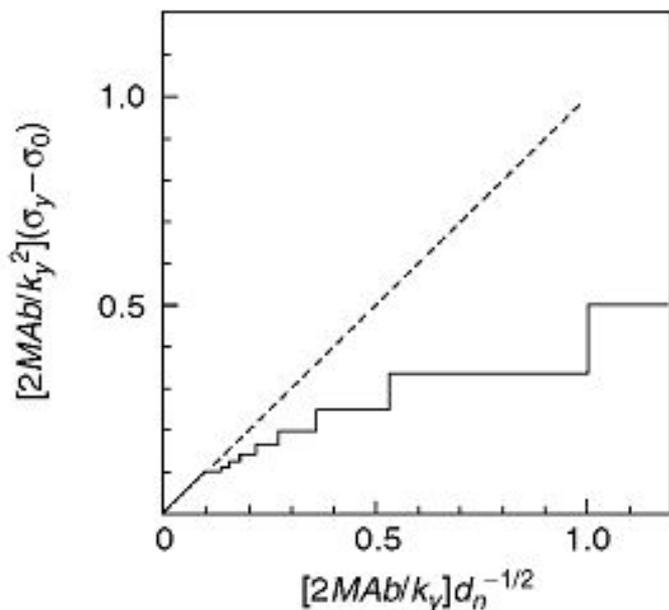
1996. 34. 697

d_n - минимальный размер зерен, при котором в нем укладывается скопление n дислокаций, X_n - максимальное решение уравнения равновесия дислокаций

$$L'_n(X) = 0$$

$$d_n = X_n (Ab/2\tau) = nX_n (Ab/2\tau_C) = (nX_n/4)(2MAB/k_y)^2$$

$$d_n < d < d_{n+1} \quad \sigma_y = M\tau_C / n$$



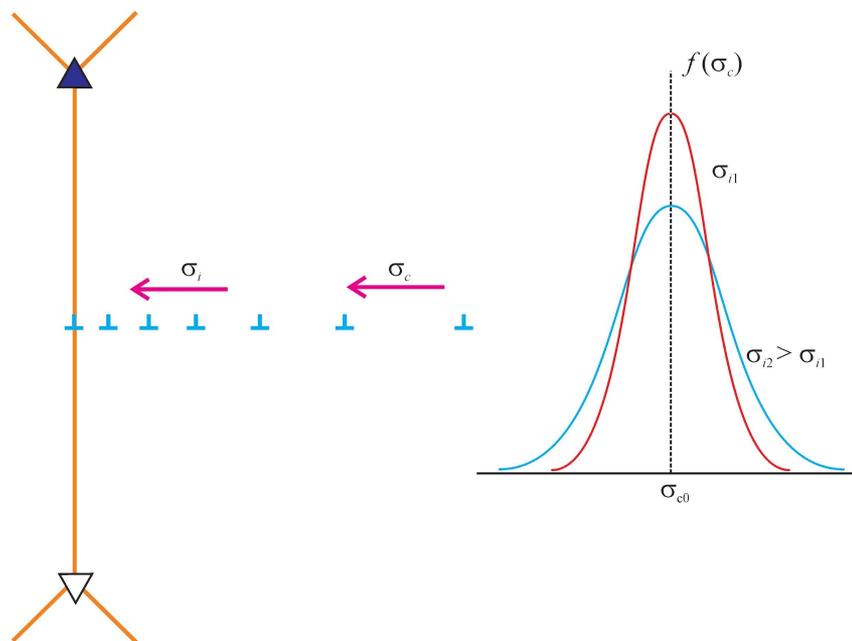
При малых d $x_n < d$, предел текучести становится ступенчатой функцией размера зерен. При учете распределения размеров зерен получится монотонное уменьшение наклона соотношения до нуля

ОБЪЯСНЕНИЕ НАРУШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ХОЛЛА-ПЕТЧА

3. УЧЕТ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

А. Влияние внутренних напряжений на «прозрачность» ГЗ

Случайные внутренние напряжения приводят в распределению «прозрачности ГЗ» - минимального приложенного напряжения σ_c , при котором деформация через ГЗ проходит



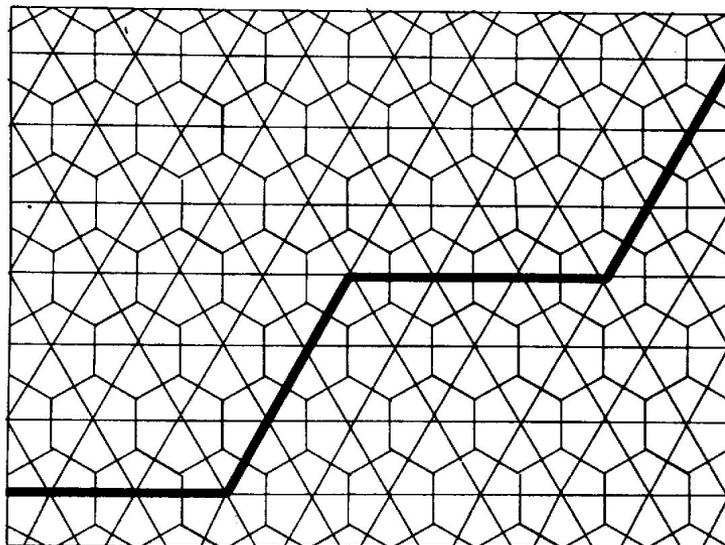
Чем выше уровень внутренних напряжений, тем шире интервал, в котором распределены значения приложенного напряжения, необходимого для перехода скольжения через границы зерен. Иными словами, внутренние напряжения в равной вероятностью уменьшают и увеличивают прозрачность ГЗ.

ОБЪЯСНЕНИЕ НАРУШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ХОЛЛА-ПЕТЧА

3. УЧЕТ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Б. Предел текучести поликристалла как процесс перколяции

В двумерной модели поликристалла, состоящего из шестиугольных зерен, границы зерен представляют собой связи (каждая связь изображается отрезком, проходящим через ГЗ и соединяющим центры соседних зерен). Эти связи образуют треугольную сетку.



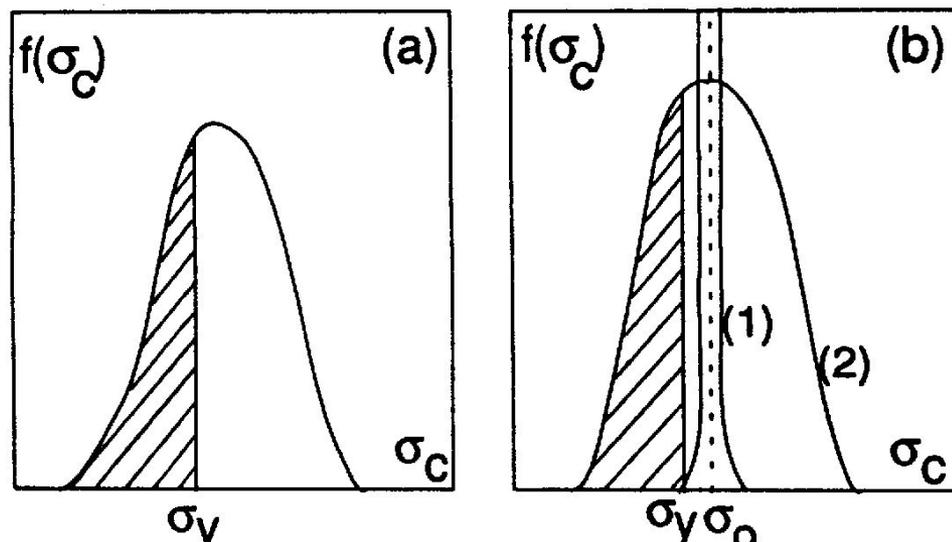
Макроскопическая деформация происходит, когда сдвиг проходит по какому-либо пути через весь поликристалл, то есть обрывается непрерывный путь по связям. Это – перколяция (протекание) по связям в треугольной сетке. Перколяция в треугольной сетке связей происходит, когда не менее 35% связей являются активными, то есть когда соответствующие границы «прозрачны» для сдвига.

ОБЪЯСНЕНИЕ НАРУШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ХОЛЛА-ПЕТЧА

3. УЧЕТ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

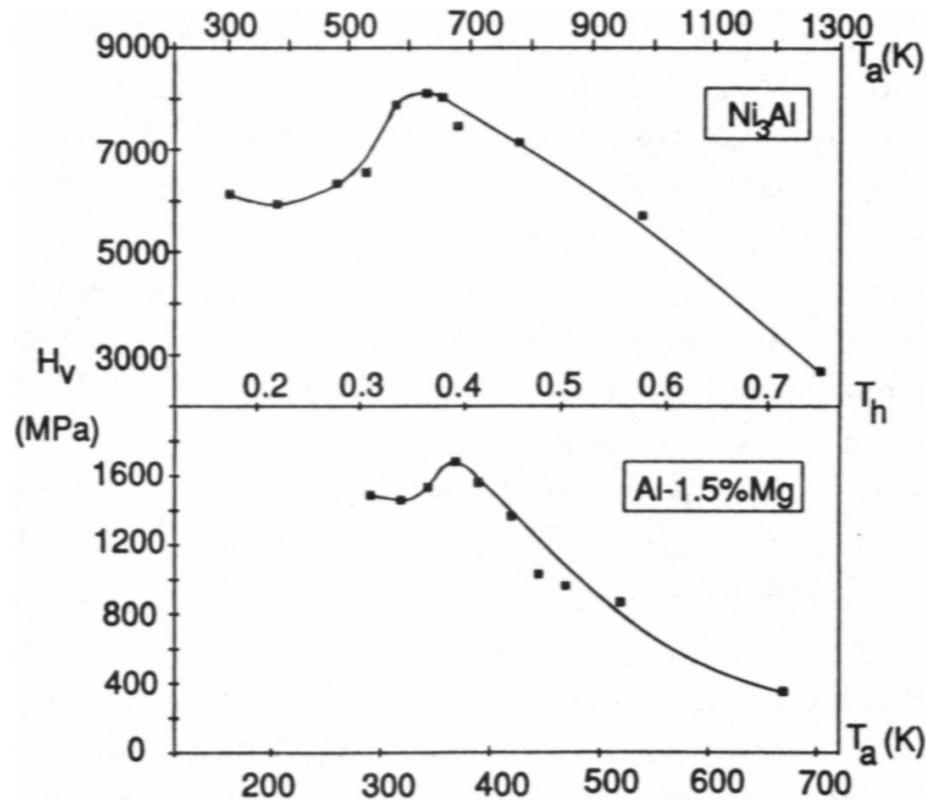
В. Перколяция по связям при наличии распределения прозрачности границ зерен

Когда есть распределение ГЗ по напряжениям прохождения сдвига σ_c , линия, ограничивающая 35% всех связей – ГЗ, лежит левее напряжения пропускания сдвига для равновесных ГЗ, σ_{c0} , и чем шире распределение, то есть выше внутренние напряжения, тем левее эта линия..



Соответственно, предел текучести полмикристалла с широким распределением прозрачности ГЗ лежит левее предела текучести поликристалла с равновесными ГЗ. При отжиге внутренние напряжения релаксируют – предел текучести растет.

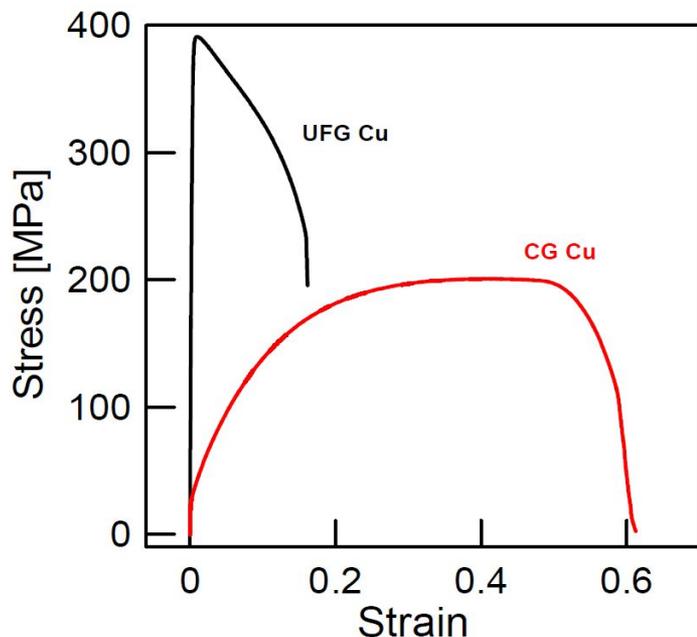
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ РОСТА ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ ПРИ ОТЖИГЕ



Повышение микротвердости при небольших температурах отжига наблюдается для ряда наноструктурных металлов и сплавов. При дальнейшем повышении рост зерен снижает эту характеристику, поэтому кривая проходит через максимум и идет на снижение

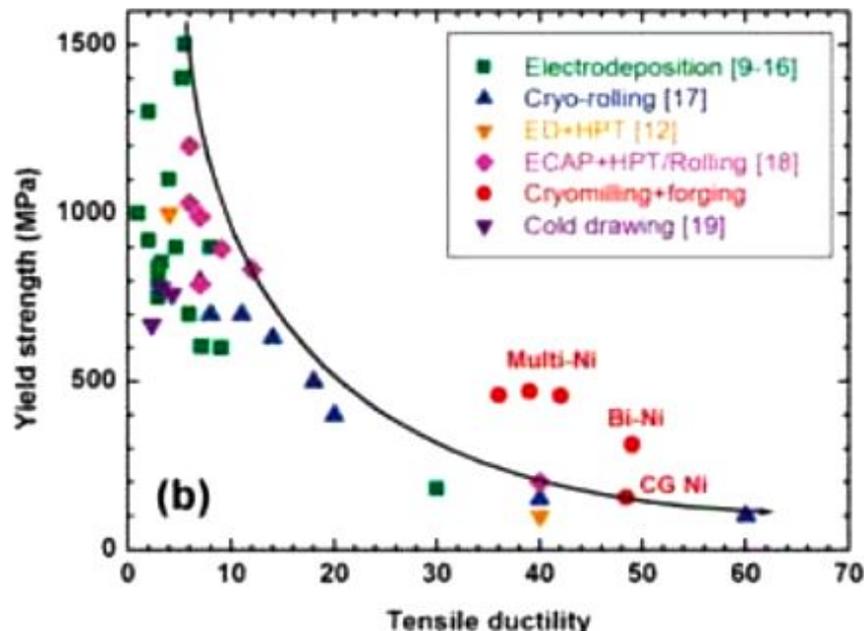
НИЗКАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ

L. Kunz et al, *Frattura ed Integrità Strutturale*,
19 (2012) 61-75



Кривые деформации меди: КЗ и после
РКУП по маршруту В_С, 8 проходов

Y. Zhao et al, *Adv. Mater.* 2008. 20. 3028



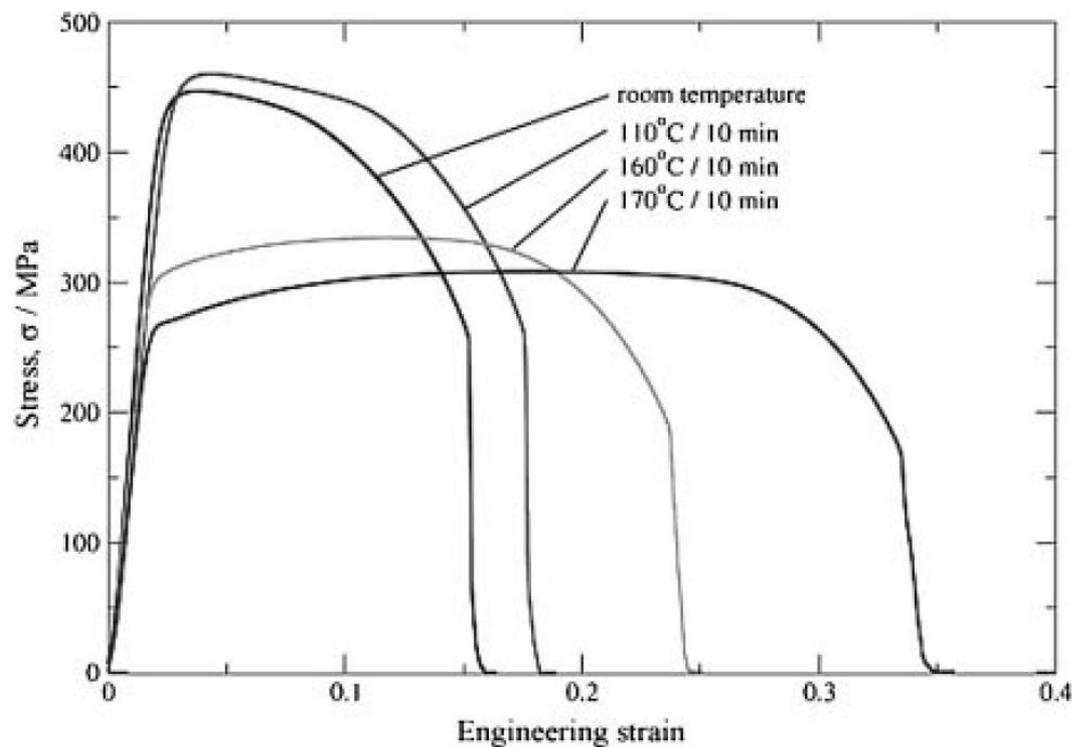
Соотношение между пределом текучести и
пластичностью никеля

Наноструктурирование методами ИПД в разы повышает предел текучести, предел прочности, но существенно снижает пластичность металлов

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИ ПОСЛЕ РКУП И ОТЖИГА

Hellmig R.J. et al. Mater. Trans. 2008. 49. p. 31

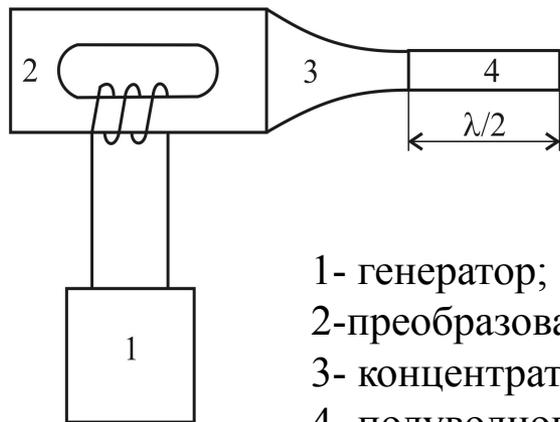
РКУП, 8 проходов



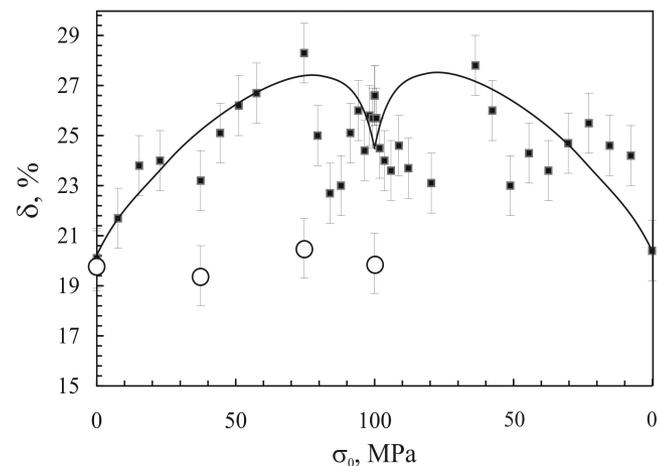
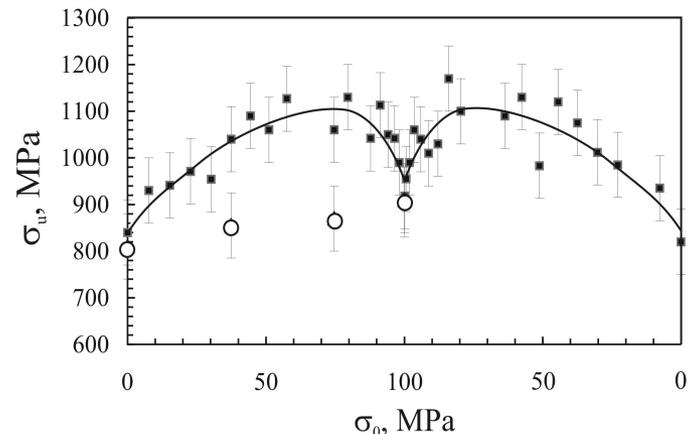
Отжиг повышает пластичность наноструктурного металла, но при этом заметно снижается достигнутая прочность

Повышение пластичности УМЗ никеля путем ультразвуковой обработки

Схема ультразвуковой обработки



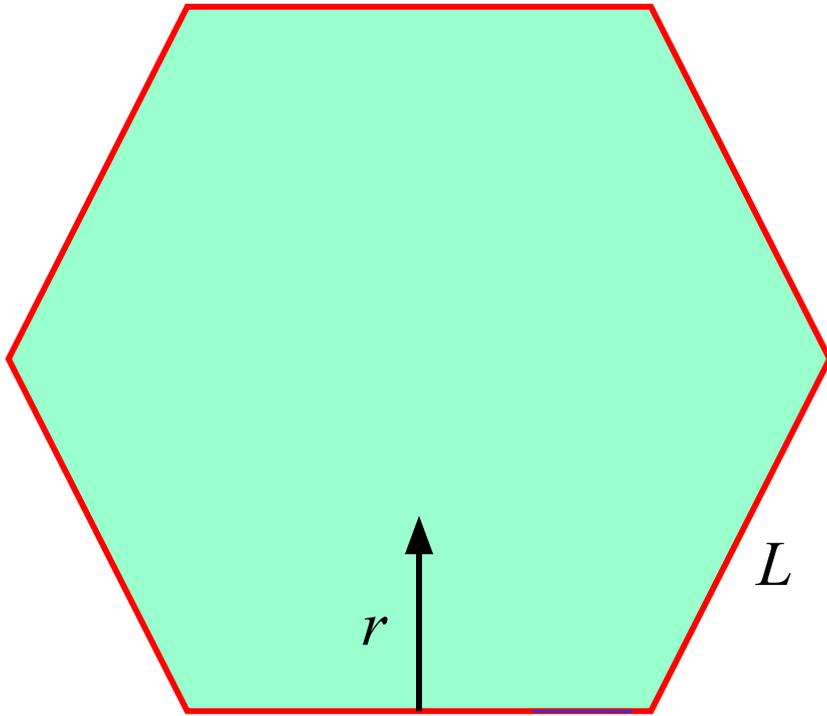
Зависимость удлинения до разрушения от амплитуды УЗО



При УЗО одновременное повышение пластичности (удлинения до разрушения) и предела прочности ультрамелкозернистого никеля, полученного равноканальным угловым прессованием. При этом эффект зависит от амплитуды ультразвука; существует оптимальная амплитуда, при которой эффект максимален.

МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Критическое напряжение генерации дислокации



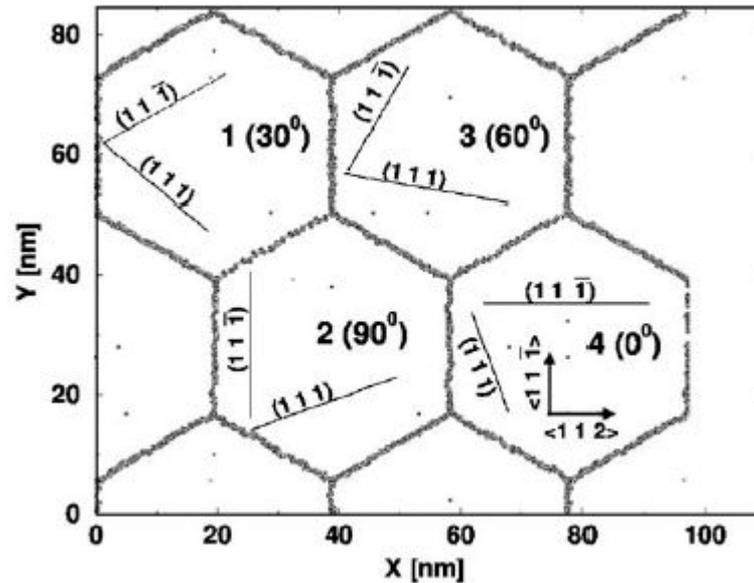
$$\sigma_c \approx \frac{Gb}{r}$$

В области нанометрических размеров зерен следует ожидать действия механизмов деформации, отличных от дислокационного

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КОЛОНЧАТЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

V. YAMAKOV ET AL. ACTA MATER. 2001. 49. 2713

$d=45-100$ нм



$N=450\ 000-$
 $2\ 500\ 000$

Квазидвумерный (бамбуковый) поликристалл

Ось z параллельна $[110]$

Можно создавать желаемые ГЗ

Можно моделировать большие размеры зерен

Недостаток — невозможно моделировать зарождение криволинейных дислокаций, все дислокации должны быть прямыми, параллельными оси $[110]$; дислокации в каждом зерне движутся в двух плоскостях $\{111\}$

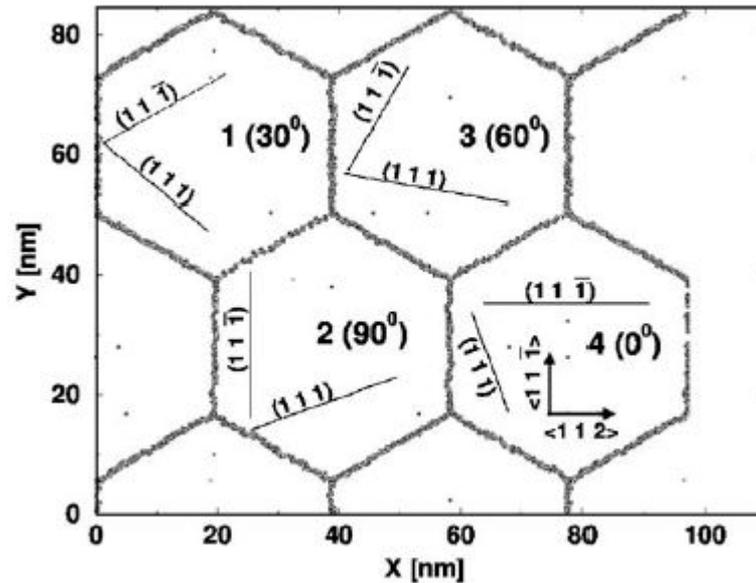
ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ

ДУ визуализируются методом анализа общих соседей (различение г.ц.к. и г.п.у.):

- 1 ряд г.п.у. атомов – двойниковая граница;
- 2 соседних ряда г.п.у. атомов – ДУ вычитания, 2 г.п.у. слоя с г.ц.к. слоем между ними – ДУ внедрения;
- ни г.ц.к., ни г.п.у. – ГЗ или ядра дислокаций

Если дислокация соединена с ДУ – это частичная дислокация

УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ



Растяжение постоянным напряжением 2.3-2.5 ГПа вдоль оси x при 300 К

Скорость деформации 10^7 с^{-1} , при этом скорость дислокаций около 500 м/с

ШИРИНА РАСЩЕПЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИИ – МАСШТАБ ДЛИНЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ

$$r = K_1 b^2 / (\Gamma - K_2 \sigma),$$

Полная дислокация может зарождаться, только если $d > r(\sigma)$

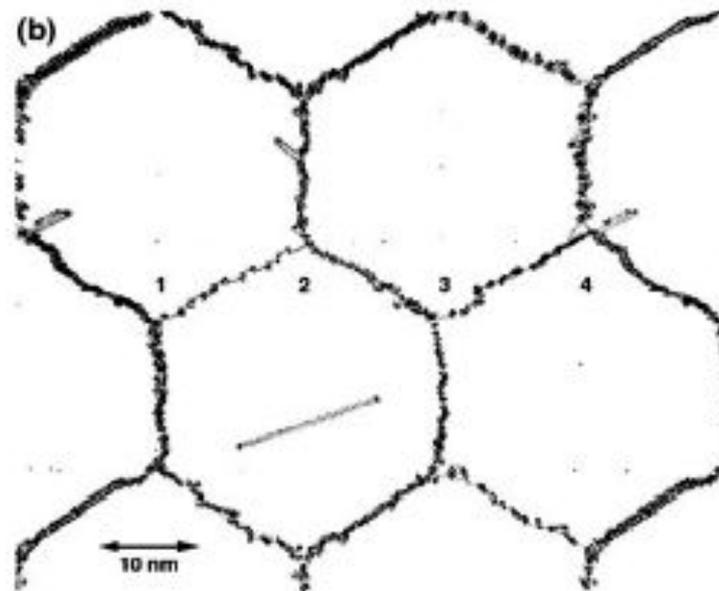
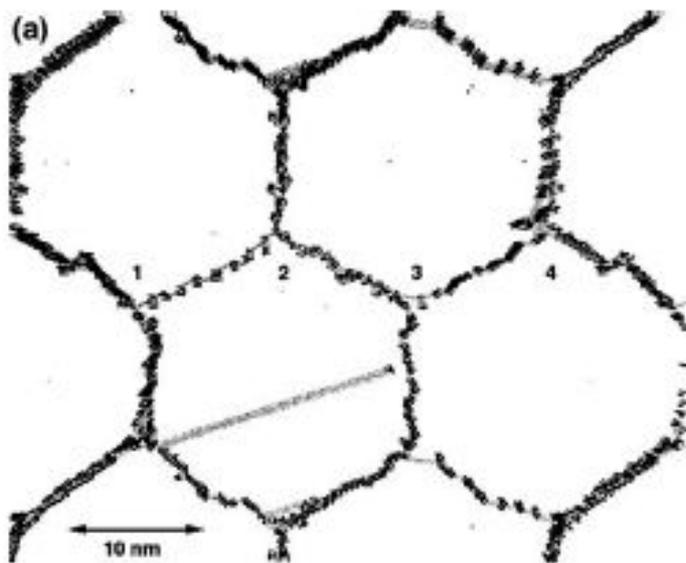
При $d \sim r(\sigma)$ зарождается только одна частичная дислокация, и в зерне образуется ДУ;

При $d < r(\sigma)$ зарождение дислокаций невозможно, деформация сосредотачивается в ГЗ (ЗГП); предел текучести НК-в в этой области начинает уменьшаться с уменьшением d (обратное соотношение Холла-Петча)

ЗАРОЖДЕНИЕ ЧАСТИЧНОЙ И ПОЛНОЙ ДИСЛОКАЦИИ

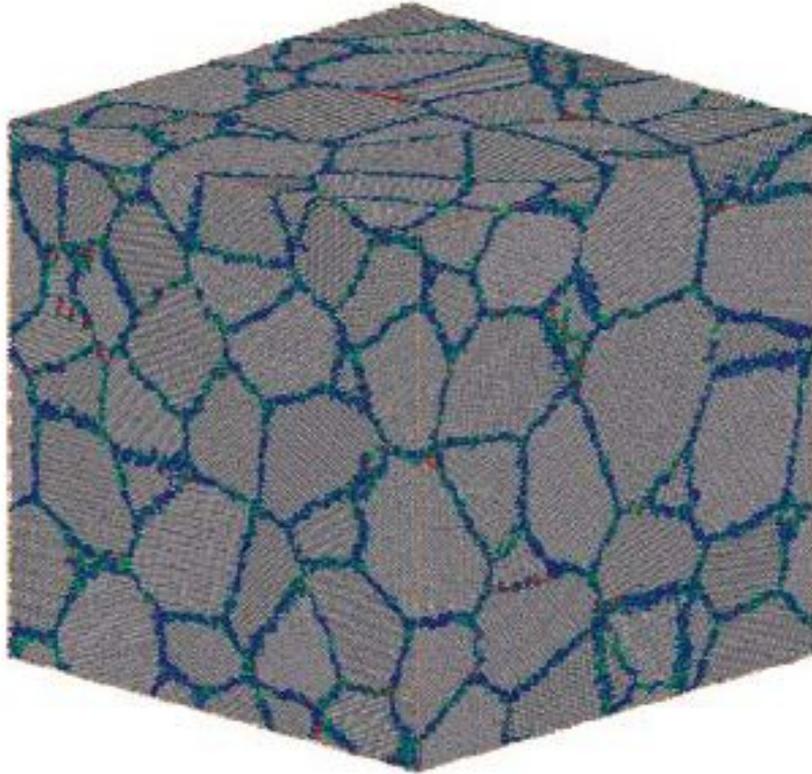
$D=20$ НМ

$D=30$ НМ



H. VAN SWYGENHOVEN

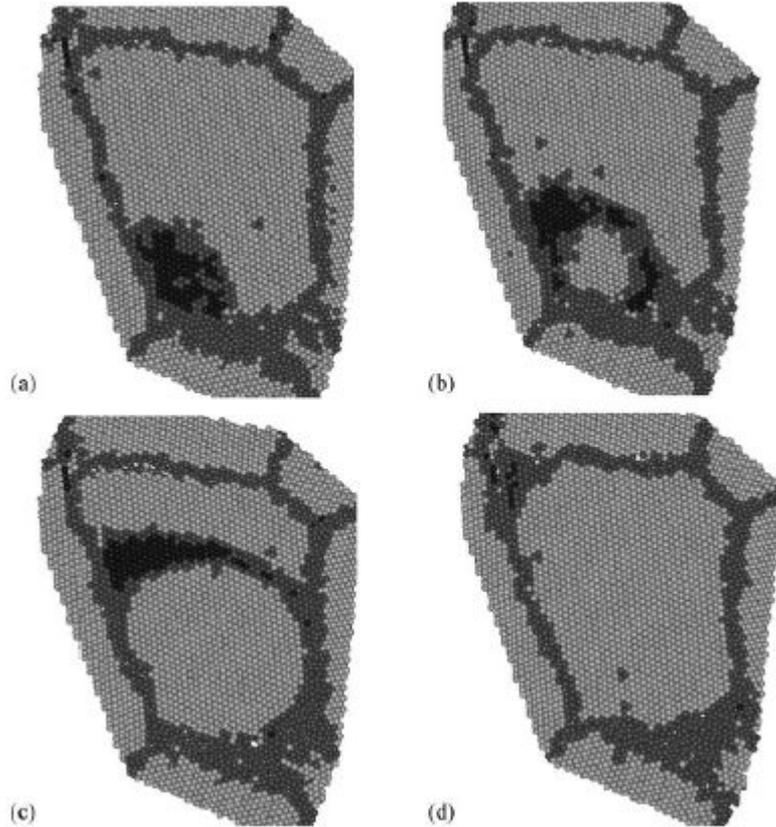
PAUL SHERRER INSTITUTE, SWITZERLAND



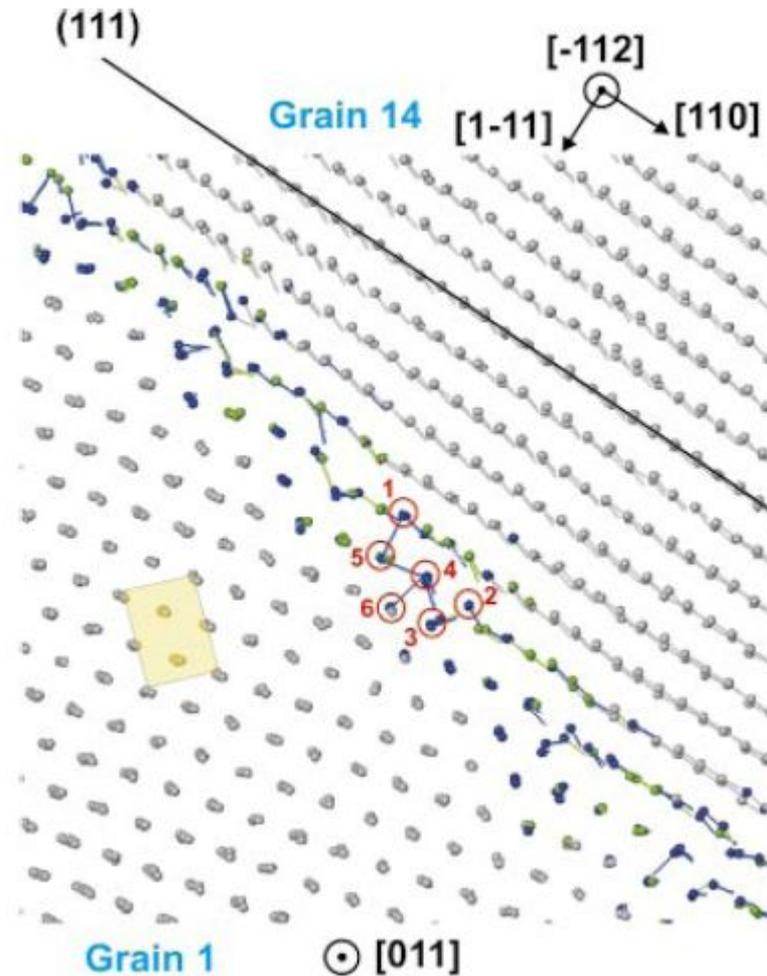
Построение полиэдров
Вороного

Моделирование различных
размеров зерен с
подобными структурами –
исследование размерного
эффекта

ЗАРОЖДЕНИЕ И ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИИ В НАНОКРИСТАЛЛЕ



ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЕ В НАНОКРИСТАЛЛЕ



$$d = 12 \text{ нм}$$

Деформация нанокристалла происходит путем ЗГП, сопровождающегося перемешиванием атомов и миграцией свободного объема в ГЗ