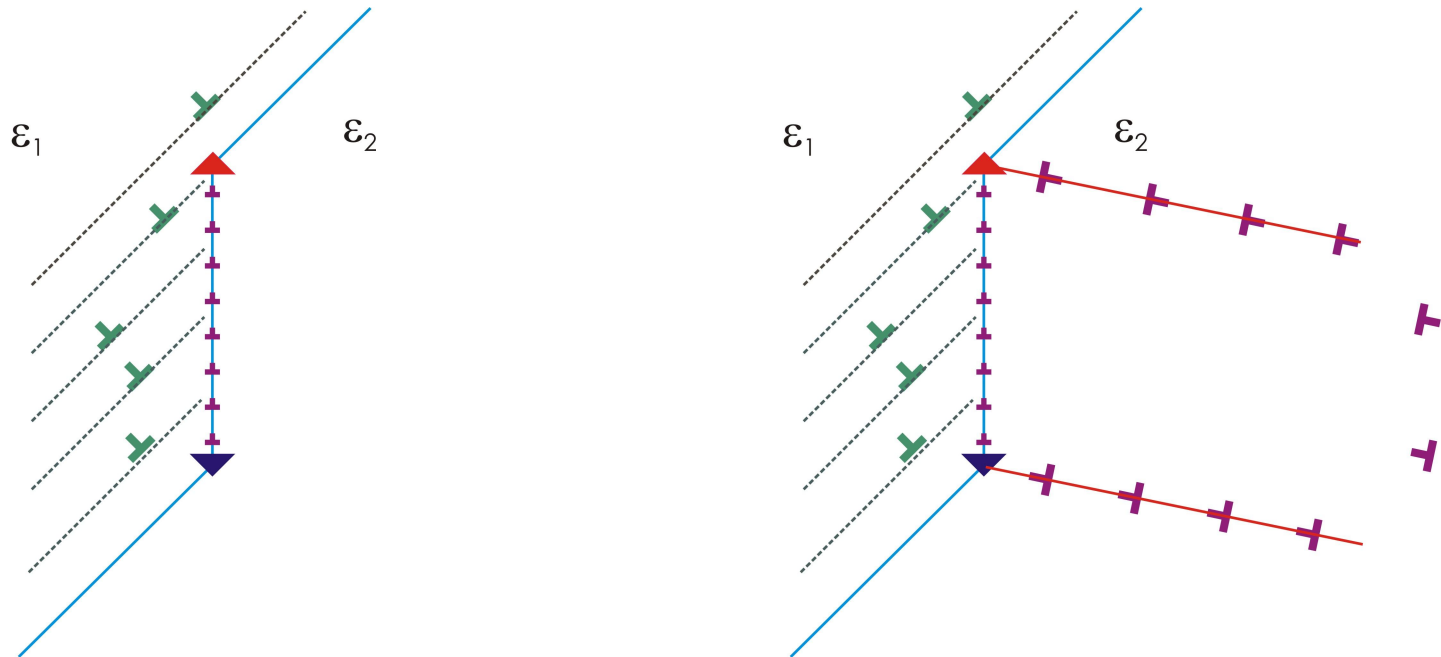


Современные проблемы физики наноструктурных материалов

Лекция

Структура ультрамелкозернистых материалов, полученных деформационными методами

ВНЕСЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ. СТЫКОВЫЕ ДИСКЛИНАЦИИ



В изломах и тройных стыках границ зерен ввиду несовместности пластической деформации зерен происходит накопление невязки разориентировок, то есть стыковых дисклинаций. Набрав определенную мощность, дисклинации парами (в дипольной конфигурации) начинают двигаться через зерно

РАЗВИТИЕ МИКРОПОЛОСЫ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛЬ

В.В. РЫБИН (ЭКСПЕРИМЕНТ), А.Е. РОМАНОВ (МОДЕЛЬ)

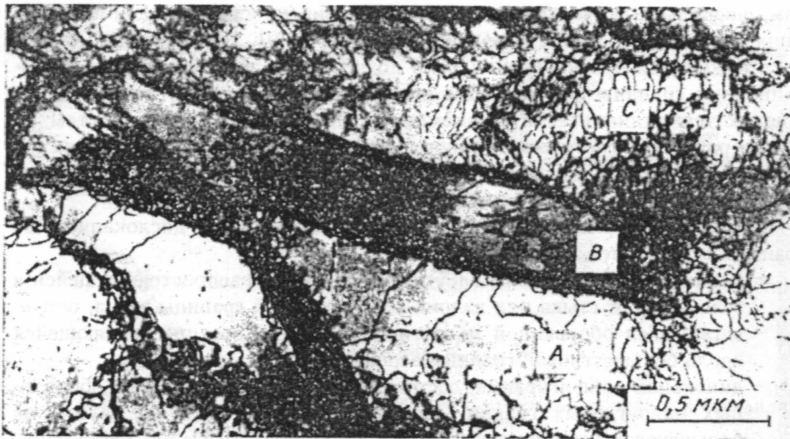
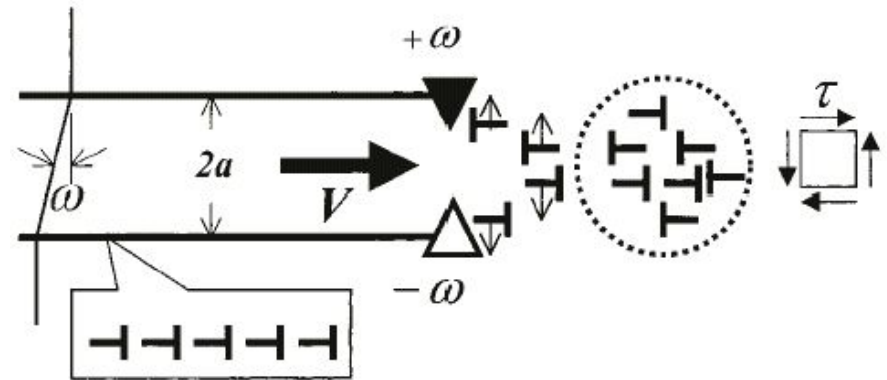
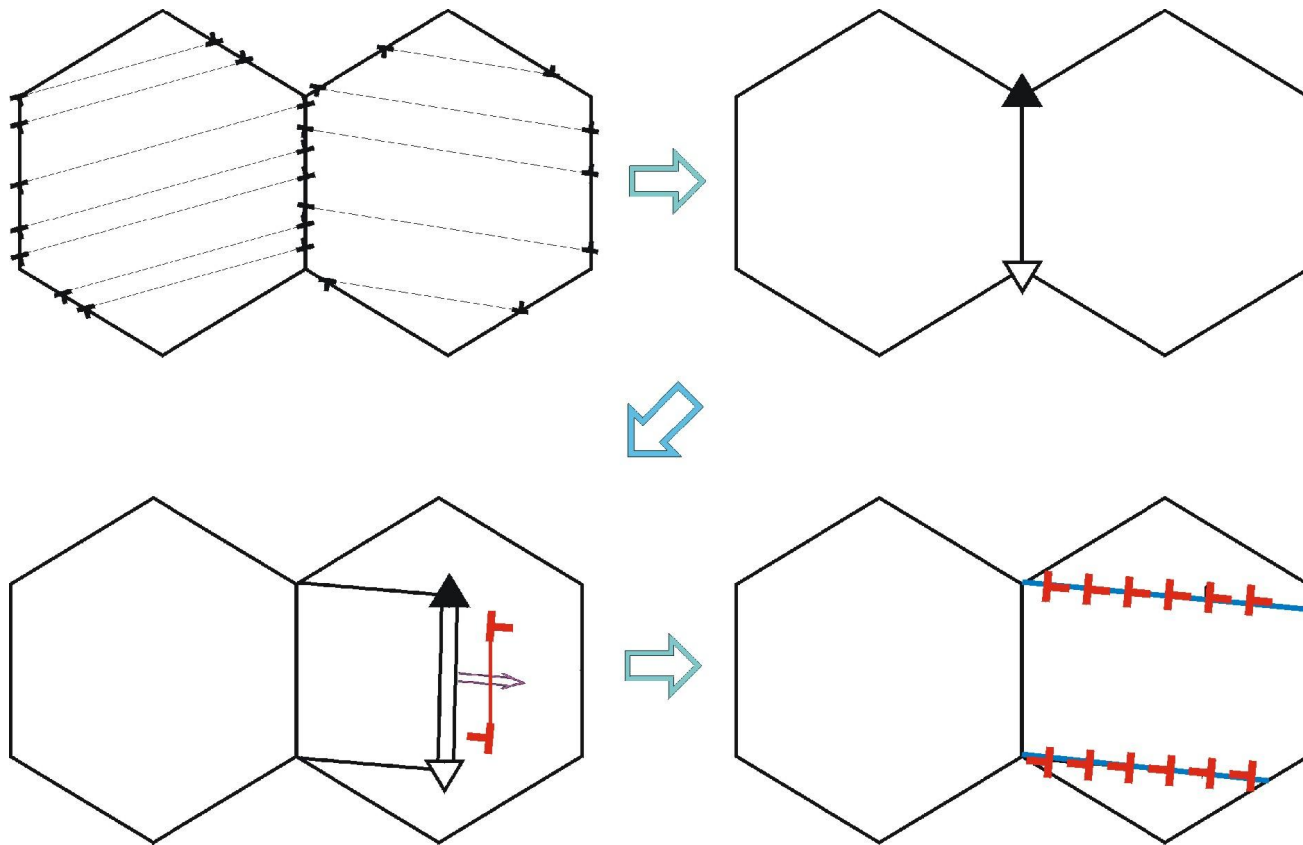


Рис. 2. Дипольная конфигурация из двух оборванных границ наклона в продеформированном поликристалле молибдена ($\epsilon = 0,38$; $\theta = 3,5^\circ$):



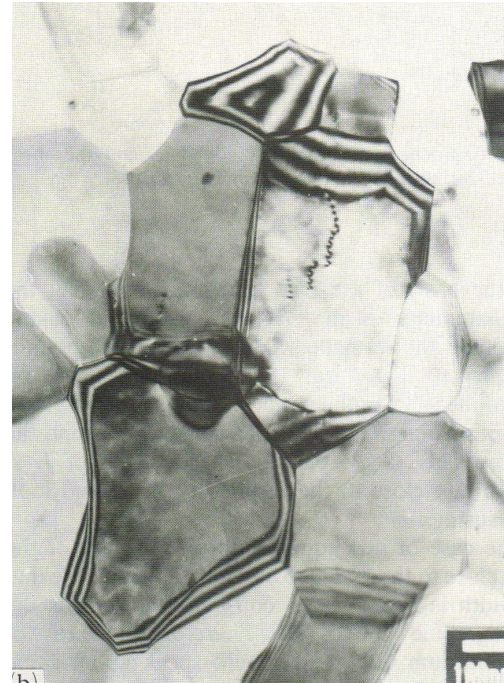
Деление зерен происходит ростом пары оборванных дислокационных границ от уступов на границах зерен или от стыков зерен. Концы этих границ образуют дисклинационный диполь, напряжения которого приводят к присоединению дислокаций из зерен к растущим границам

ДЕЛЕНИЕ ЗЕРЕН ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ



СТРУКТУРА УМЗ МЕТАЛЛОВ, НАБЛЮДАЕМАЯ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Mater. Sci. Eng. 1993. V. A186.P.141



Сплав Al-4%Cu-0.5%Zr

После КВД

После отжига при 160°C (1 ч)

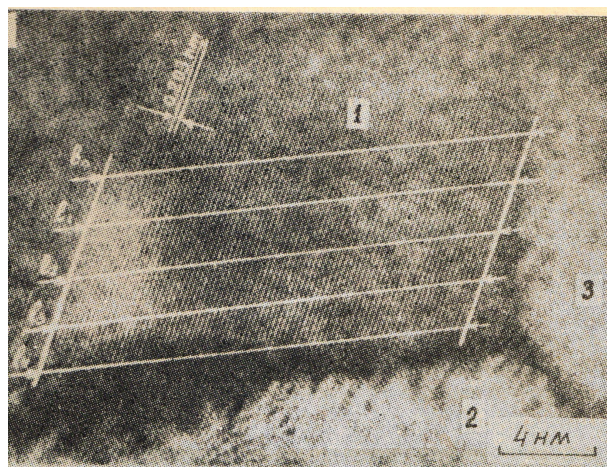
Уже первые электронномикроскопические исследования показали, что границы зерен в УМЗ металлах находятся в неравновесном состоянии, являются источниками внутренних напряжений. В зернах источники напряжений (дислокации) отсутствуют.

РАЗМЕРЫ ЗЕРЕН УМЗ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИПД (НМ)

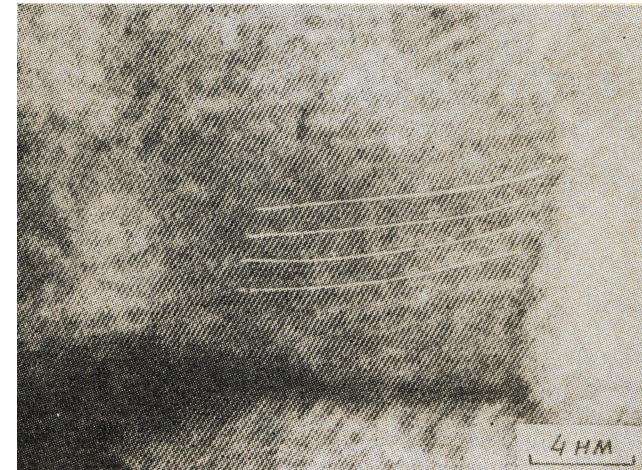
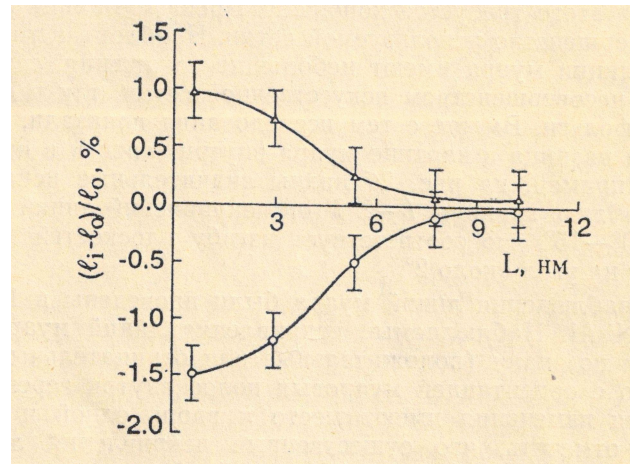
Материал	КВД	РКУП	ВИК	АПС (ARB)
Cu	170	215	225	
Ni	170	350		
Fe	100			
BT1-0		300	400	
BT6			200	
BT8			60	
Inconel 718			80	
W	100			

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ УМЗ NI И Ni_3Al

Валиев Р.З., Мусалимов Р.Ш. ФММ. 1994. Т. 78. С. 114



Изменение расстояний между плоскостями
решетки около ГЗ

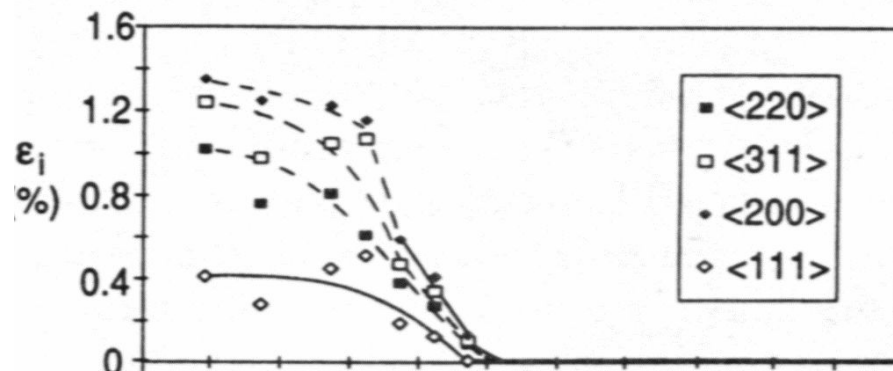


Изгибы плоскостей решетки
(изгиб картины муара 15°
соответствует изгибу
плоскостей решетки около 2°)

В ВРЭМ наблюдались изгибы плоскостей решетки и изменений расстояний между плоскостями нанозерен около границ зерен

МИКРОИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В УМЗ МАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИПД

Измеренная РСА среднеквадратичная упругая деформация (микроискажения) в чистых УМЗ металлах, полученных ИПД, составляет величину до $\varepsilon_i \approx 0,3-0,4\%$



В нанокристаллическом Ni_3Al , полученном КГД, $\varepsilon_i \approx 1\%$

$$\varepsilon_i^{\text{разм}} = \frac{0,05}{d \text{ (нм)}} = (0,1 - 0,05)\% \quad (\text{при } d = 50 - 100 \text{ нм})$$

В УМЗ металлах, полученных ИПД, наблюдается высокий уровень внутренних напряжений. При размере зерен более 50-100 нм эти искажения в основном обусловлены не размерным фактором, а дефектами (неравновесными ГЗ).

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАЗМЕРАМИ КРИСТАЛЛИТОВ, ОПРЕДЕЛЕННЫМИ МЕТОДАМИ ПЭМ И РСА

Си, полученная КВД

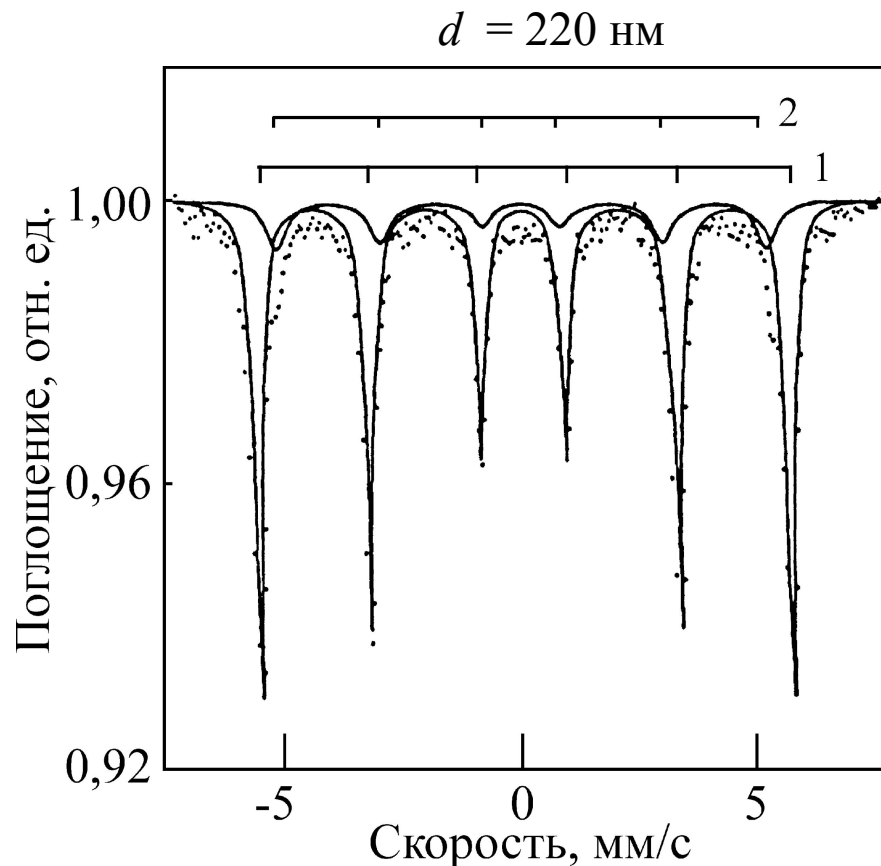
Метод	РСА-1 (У-А)	РСА-2 (Альтерн.)	РСА-3 (В-Х)	ПЭМ
<i>d</i> , нм	33-55	25-36	88-95	170

Размер ОКР, определенный РСА, всегда меньше размера зерен, определенного ПЭМ.

Причины:

1. В зерне могут быть несколько кристаллитов - ОКР.
2. Сильно искаженные приграничные районы толщиной 6-10 нм не дают вклада в когерентное рассеяние, уменьшая размер ОКР по сравнению с *d*.
3. Размеры при РСА определяются в направлении нормали к плоскости образца, а в ПЭМ – в плоскости образца

МЕССБАУЕРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УМЗ FE, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КВД



Экспериментальный мессбауеровский спектр УМЗ Fe состоит из двух подспектров

ПАРАМЕТРЫ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХ МЕССБАУЕРОВСКИХ ПОДСПЕКТРОВ УМЗ Fe С РАЗНЫМИ РАЗМЕРАМИ ЗЕРЕН

Средний размер зерен d , нм	Подспектр	Относительная площадь подспектра	Эффективное магнитное поле $H_{\text{эф}}$, кЭ	Изомерный сдвиг относительно эталонного α - Fe $I.S.$, мм/с	Ширина внешних пиков спектра на половине высоты $\Gamma_{1/2}$, мм/с
120	1	$0,78 \pm 0,02$	331 ± 5	$0,00 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,05$
	2	$0,22 \pm 0,02$	301 ± 5	$-0,36 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,05$
230	1	$0,91 \pm 0,02$	331 ± 5	$0,00 \pm 0,06$	$0,33 \pm 0,05$
	2	$0,09 \pm 0,02$	301 ± 5	$-0,35 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,05$
230	1	$0,87 \pm 0,02$	329 ± 5	$0,00 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,05$
	2	$0,13 \pm 0,02$	299 ± 5	$-0,25 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,05$
260	1	$0,93 \pm 0,02$	331 ± 5	$0,00 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,05$
	2	$0,07 \pm 0,02$	299 ± 5	$-0,38 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,05$
290	1	$0,95 \pm 0,02$	330 ± 5	$0,00 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,05$
	2	$0,05 \pm 0,02$	302 ± 5	$-0,30 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,05$

Экспериментальный мессбауеровский спектр УМЗ Fe состоит из двух подспектров. 1 – атомы в решетке зерен (как для монокристалла Fe). 2 – атомы в окрестности ГЗ. Объемная доля этих атомов при $d=220$ нм – 11%. Уменьшение эффективного магнитного поля и отрицательный изомерный сдвиг говорят об уменьшении электронной плотности в окрестности ГЗ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ФАЗЫ ИЗ МЕССБАУЕРОВСКИХ СПЕКТРОВ

$$\Delta_p = \frac{I_2}{I_1 + I_2} = 0,11 \text{ при } d = 230 \text{ нм}$$

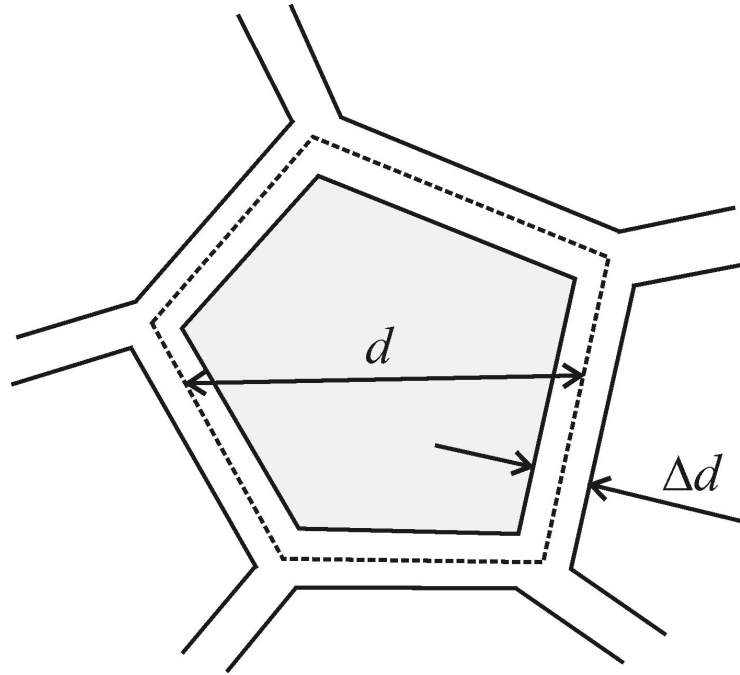
$$\Delta_p = \frac{3\delta_p}{d}, \quad \delta_p = \frac{\Delta_p d}{3} = 8.4 \text{ нм}$$

Толщина приграничной области, в которой атомы имеют измененное состояние, весьма велика – около 10 нм.

Предполагается, что в этой области металл имеет измененную электронную структуру и фононный спектр.

Независимых подтверждений этому предположению нет.

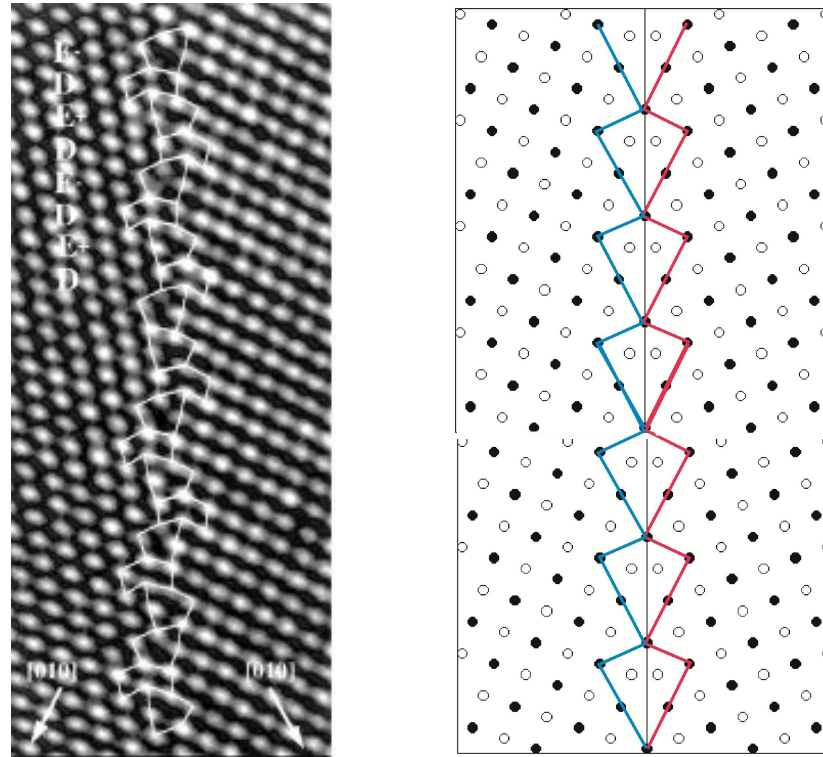
СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ УМЗ МЕТАЛЛОВ, ВЫТЕКАЮЩАЯ ИЗ МЕССБАУЕРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ



Считается, что УМЗ металлы состоят из двух пространственно разделенных областей (фаз): зеренной и зернограничной. Зернограничная область обладает значительно отличающимися от свойств зеренной части электронной структурой, упругими свойствами и температурой Дебая.

**СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ УМЗ
МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИПД,
ОСНОВАННАЯ НА ПРЕДСТАВЛЕНИИ
О НЕРАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦАХ
ЗЕРЕН**

РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ ЗЕРЕН

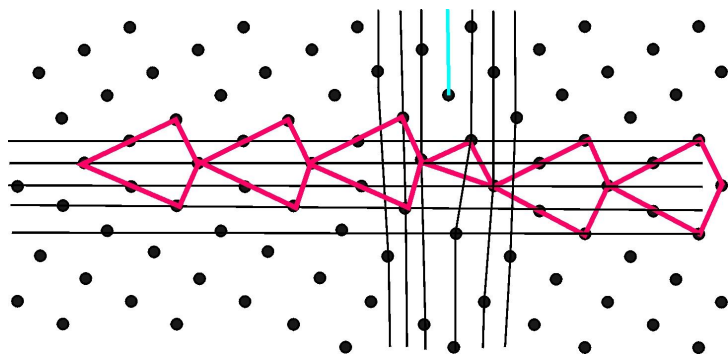


Граница зерен – поверхностный дефект, разделяющий два кристаллита с разной ориентировкой решетки. ГЗ характеризуется 5 независимыми геометрическими параметрами (2 – ось разориентировки, 1 – угол разориентировки, 2 – плоскость залегания). Равновесным состоянием ГЗ называется состояние с минимумом энергии при заданных геометрических параметрах. Такое состояние может быть получено в результате отжига.

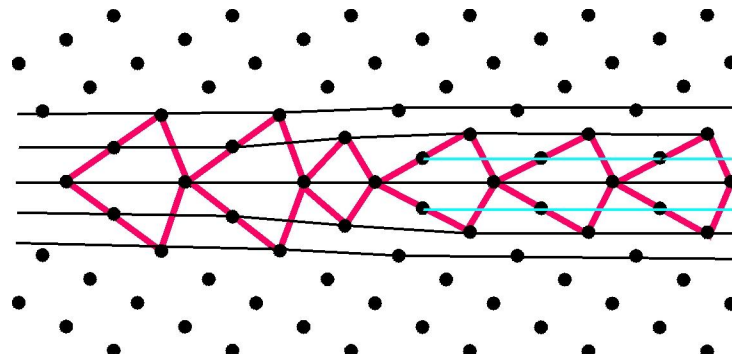
Ширина границ в равновесном состоянии составляет $(1...2) a_0 = 0,5...1$ нм

ДЕФЕКТЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН: ВНЕСЕННЫЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ ДИСЛОКАЦИИ (ВЗГД)

Скользящая ВЗГД



Сидячая ВЗГД



В ГЗ могут существовать линейные дефекты – зернограничные дислокации. В зависимости от ориентации вектора Бюргерса дислокации по отношению к плоскости ГЗ различают скользящие (тангенциальные) и сидячие (нормальные) ВЗГД

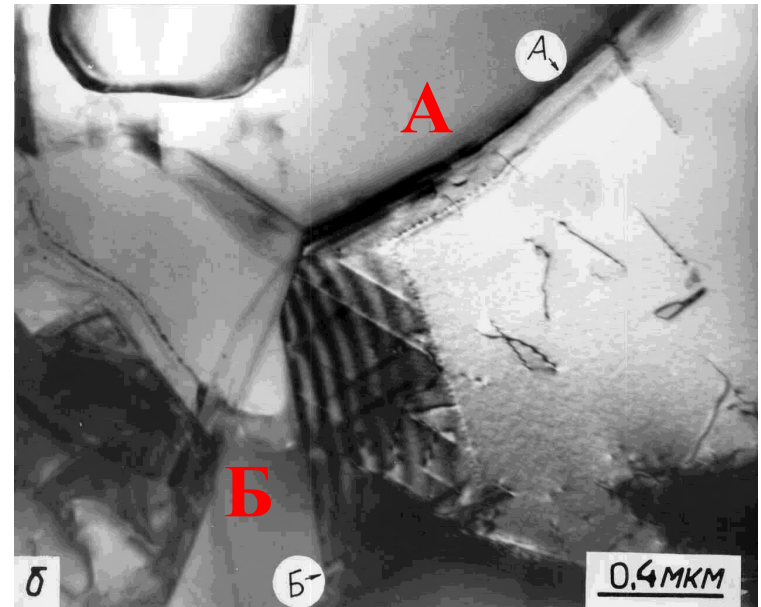
ПОГЛОЩЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ГРАНИЦАМИ ЗЕРЕН

Аустенитная сталь

после деформации

после *in situ* отжига

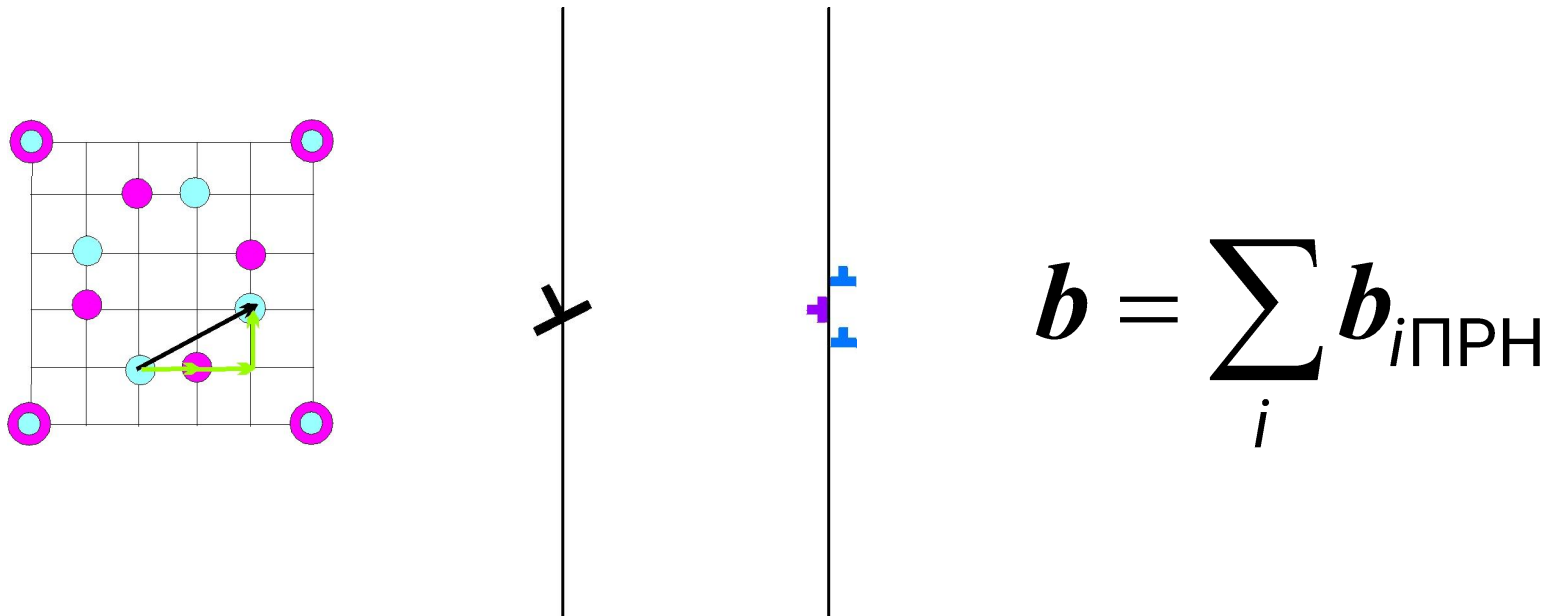
(Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов, с.71)



А- произвольная граница, Б- специальная граница

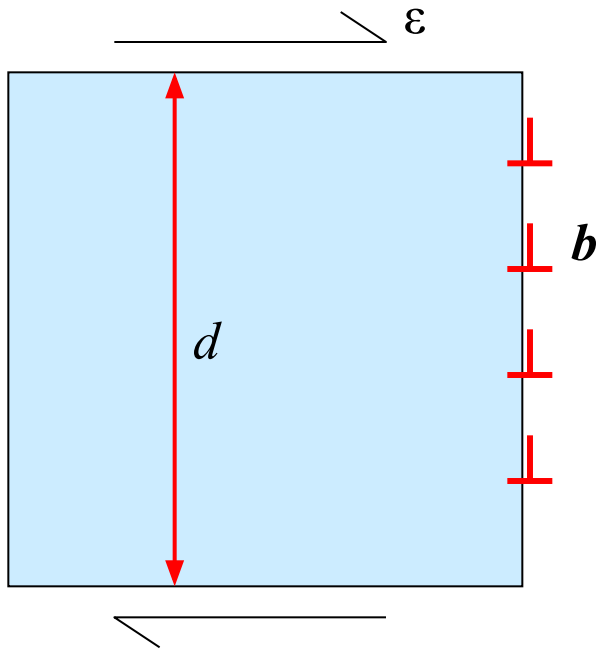
При пластической деформации границы зерен захватывают дислокации из решетки. По мере развития деформации эти дислокации накапливаются. При повышении температуры дислокации поглощаются границей (процесс наблюдается в ПЭМ как размытие дифракционного контраста ЗГРД)

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗГД: РАСЩЕПЛЕНИЕ ЗАХВАЧЕННЫХ ГРАНИЦАМИ РЕШЕТОЧНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ (ЗГРД)



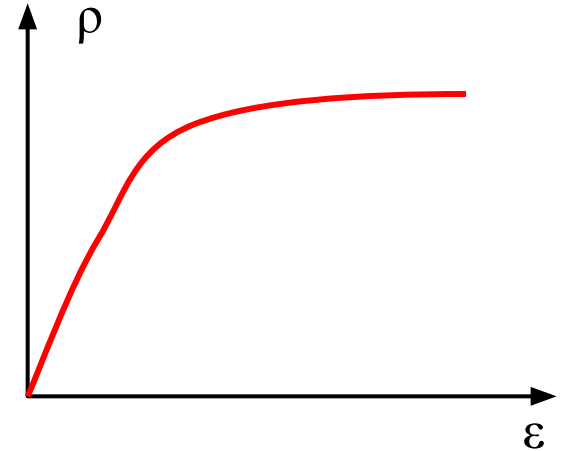
Вектор Бюргерса решеточной дислокации любой из зерен расщепляется на векторы Бюргерса нескольких ЗГРД. То есть, ЗГРД расщепляется на ряд скользящих и сидячих ВЗГД в границе, иными словами, ВЗГД образуются за счет захвата границами решеточных дислокаций.

Оценка зависимости плотности ЗГРД от степени деформации



$$\varepsilon = \frac{Nb}{d} = \rho b$$

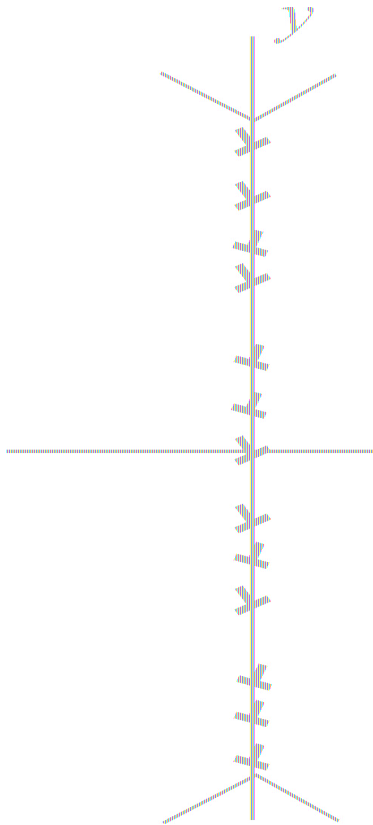
$$\rho = \frac{\varepsilon}{b}$$



При $\varepsilon=0.03$, $b=0.3$ нм $\rho=10^8$ м⁻¹

При деформации плотность ЗГРД быстро возрастает. Но с повышением плотности ЗГРД скорость их накопления убывает, то есть зависимость перестает быть линейной. Происходит насыщение плотности. При очень больших степенях деформации создается стационарная плотность, которая при снятии деформирующего напряжения сохраняется

ОБРАЗОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН



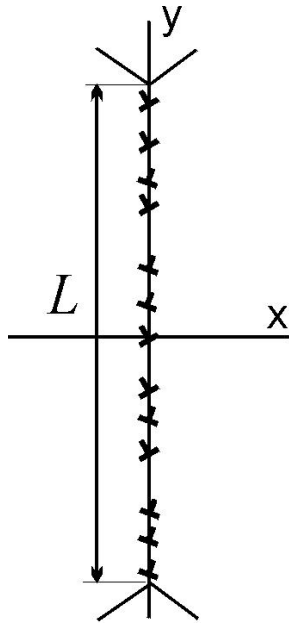
Накопленные в процессе деформации в ГЗ дислокации образуют неравновесные системы, имеющие некомпенсированные (неэкранированные) напряжения, которые являются причиной далекодействующих напряжений, создаваемых границей зерен, и ее повышенной энергии.

Таким образом, неравновесная структура ГЗ в сильнодеформированных материалах, в том числе в УМЗ металлах, вызвана внесенными деформацией ВЗГД

КОМПОНЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

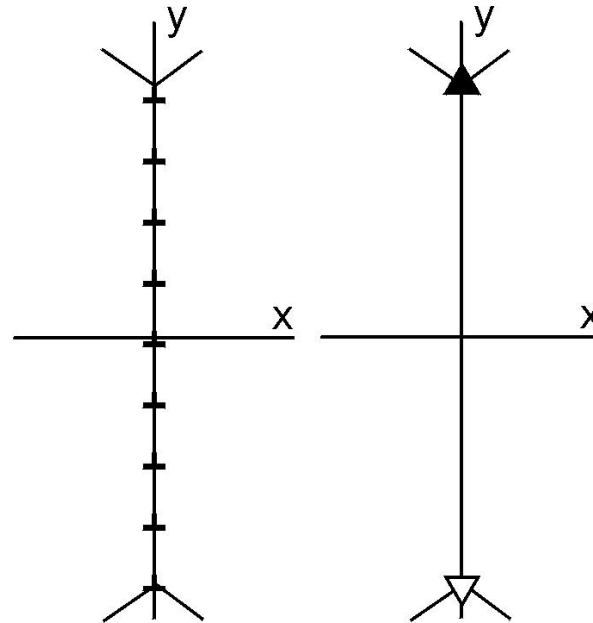
A.A. NAZAROV ET AL. ACTA METALL. MATER. 1993

Неупорядоченные
сетки ВЗГД



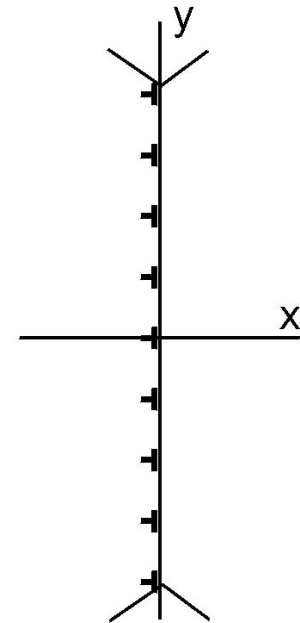
$$\rho_0 = N / L$$

Дисклинационный
диполь



$$\Omega = b_n \rho$$

Скользящие
ВЗГД

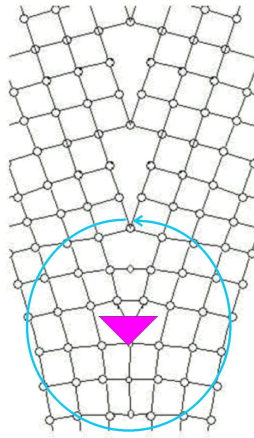


$$\beta = b_\tau \rho$$

Условное неравновесную структуру ГЗ можно разделить на три компоненты, каждая из которых отвечает за часть внутренних напряжений и избыточной энергии ГЗ. В большинстве случаев неупорядоченные сетки при комнатной температуре успевают релаксировать в равномерному распределению.

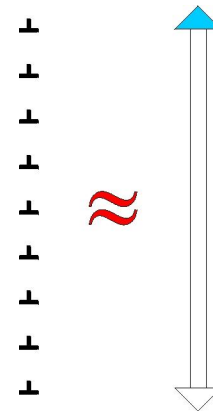
ЧАСТИЧНЫЕ ДИСКЛИНАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ДИСКЛИНАЦИЯМИ И ДИСЛОКАЦИЯМИ

Отрицательная
дисклинация

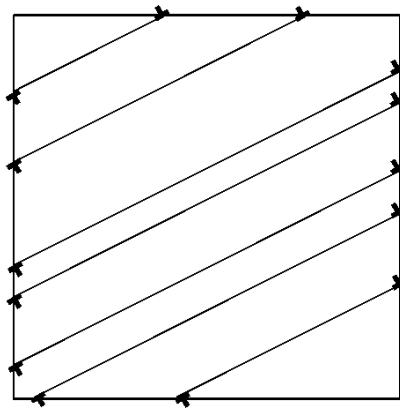


$$\oint_C d\vec{\omega} = \vec{\omega}$$

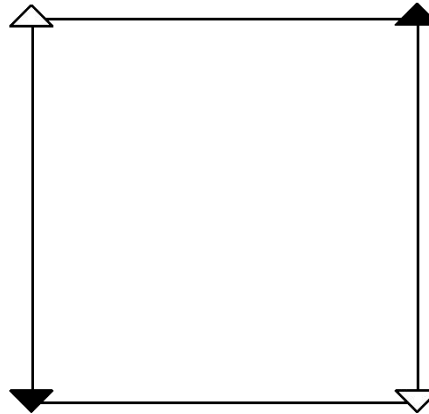
Дисклинационный
диполь



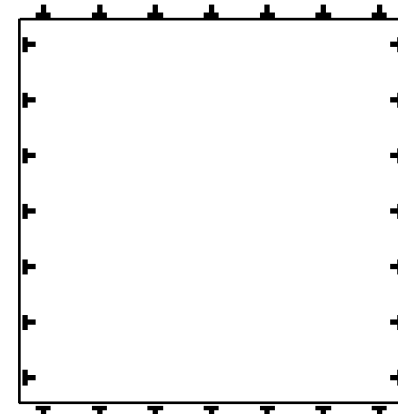
ОБРАЗОВАНИЕ СТЫКОВЫХ ДИСКЛИНАЦИЙ И СИСТЕМЫ СКОЛЬЗЯЩИХ ДИСЛОКАЦИЙ ЗА СЧЕТ СКОЛЬЖЕНИЯ В ОДНОМ ЗЕРНЕ



а



б

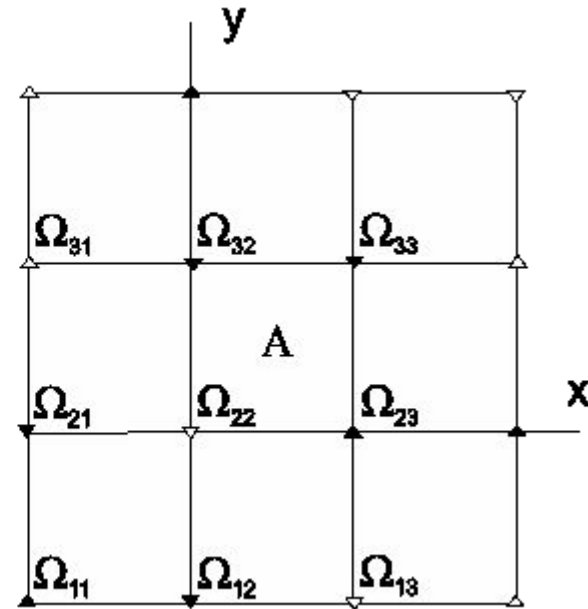
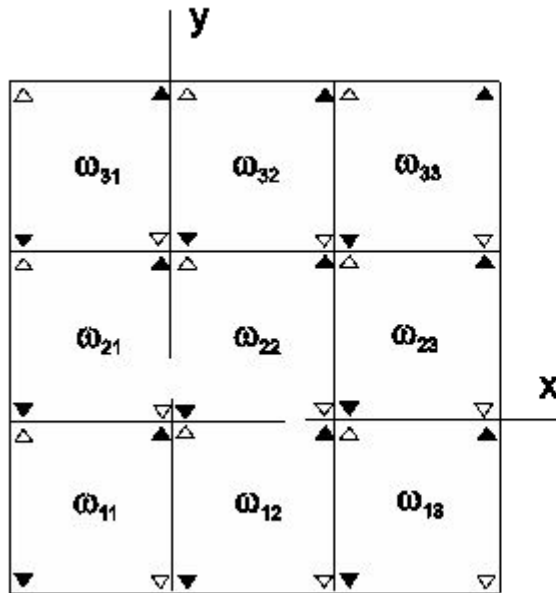


в

В результате барьерной роли ГЗ скольжение дислокаций ограничено в пределах зерна, поэтому дислокации связаны в диполи — суммарный вектор Бюргерса дислокаций, принесенных а границы из одного зерна, равен нулю. Как следствие, стыковые дисклинации, принесенные из каждого зерна, связаны в квадруполи, а скользящие дислокации — в конфигурации с нулевым зарядом.

ЭНЕРГИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГЗ, СВЯЗАННАЯ С ДИСКЛИНАЦИЯМИ

A.A. Nazarov et al. Scripta Mater. 1996



Среднеквадратичная деформация:

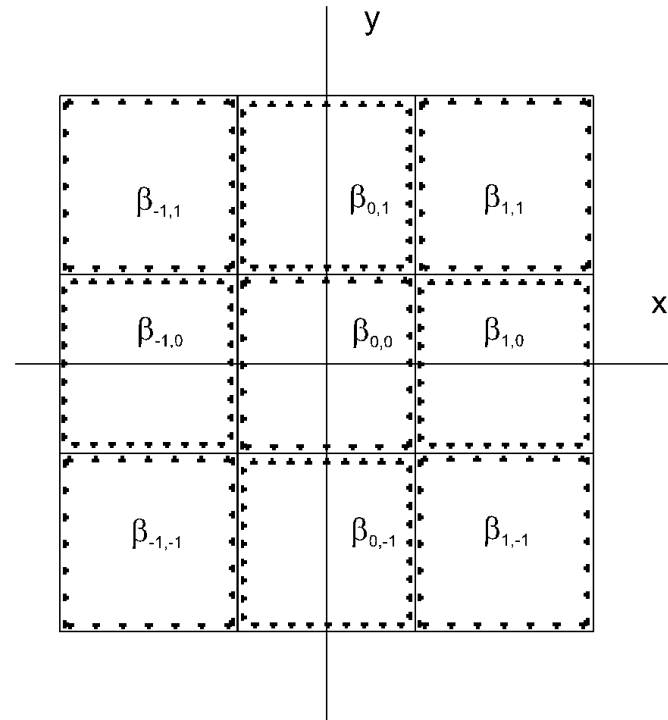
$$\varepsilon_i = 0.2 \langle \omega^2 \rangle^{1/2} = 0.1 \langle \Omega^2 \rangle^{1/2}.$$

Энергия дисклинаций на одно зерно:

$$W = \frac{G \langle \Omega^2 \rangle d^2 \ln 2}{8\pi(1-\nu)}.$$

ЭНЕРГИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГЗ, СВЯЗАННАЯ СО СКОЛЬЗЯЩИМИ ВЗГД

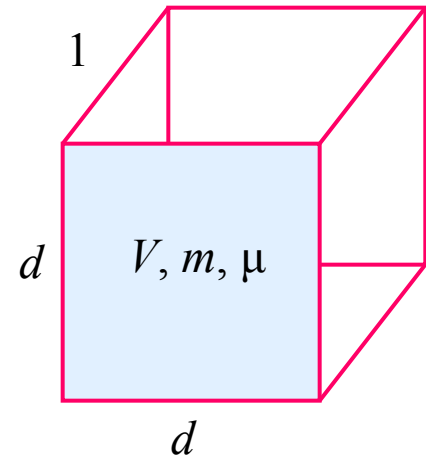
A.A. Nazarov et al. 1997



Среднеквадратичная деформация: $\varepsilon_i \approx 0,43 < \beta^2 >^{1/2} = 0,3 < (\Delta\beta)^2 >^{1/2}$.

Энергия дислокаций на одно зерно:
$$W = \frac{G < (\Delta\beta)^2 > d^2 (\pi - 2 \ln 2)}{2\pi(1 - \nu)} \approx \frac{7G < (\Delta\beta)^2 > d^2}{8\pi(1 - \nu)}$$

РАСЧЕТ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ЕДИНИЦУ ОБЪЕМА, МАССЫ, ПЛОЩАДИ ГЗ



$$S_{\Gamma 3} = 2d, \quad V = d^2 \cdot 1, \quad m = \rho_m V = \rho_m d^2, \quad \mu = \frac{m}{A} = \frac{\rho_m d^2}{A}$$

$$\gamma_{ex} = \frac{W}{S_{\Gamma 3}} = \frac{W}{2d}, \quad w_v = \frac{W}{V} = \frac{W}{d^2}, \quad w_m = \frac{W}{m} = \frac{W}{\rho_m d^2}, \quad w_\mu = \frac{W}{\mu} = \frac{AW}{\rho_m d^2}$$

$$W = \frac{G < \Omega^2 > d^2 \ln 2}{8\pi(1 - \nu)}.$$

$$W = \frac{G < (\Delta\beta)^2 > d^2 (\pi - 2 \ln 2)}{2\pi(1 - \nu)} \approx \frac{7G < (\Delta\beta)^2 > d^2}{8\pi(1 - \nu)}$$

РАСЧЕТ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ЕДИНИЦУ ОБЪЕМА, МАССЫ, ПЛОЩАДИ ГЗ

Дисклинация

$$\gamma_{ex} = \frac{G < \Omega^2 > d \ln 2}{16\pi(1-\nu)} \quad w_m = \frac{G < \Omega^2 > \ln 2}{8\pi(1-\nu)\rho_m} \quad [\text{Дж/кг}]$$

Скользящие дислокации

$$\gamma_{ex} = \frac{7G < (\Delta\beta)^2 > d}{16\pi(1-\nu)} \quad w_m = \frac{7G < (\Delta\beta)^2 >}{8\pi(1-\nu)\rho_m} \quad [\text{Дж/м}^2]$$

ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В УМЗ МЕТАЛЛАХ

	Дисклинации $\langle \Omega^2 \rangle^{1/2}$, град		Тангенциальные ВЗГД $\langle (\Delta\beta)^2 \rangle^{1/2}$		Суммарный вклад	Экспе- римент
	1	3	5×10^{-3}	2×10^{-2}		
$\epsilon_i \times 10^{-3}$	1,7	5,1	1,5	6	3,2...11,1	4...6
w_m , Дж/г	0,06	0,55	0,05	0,81	0,11...1,36	0,20
γ_{ex} , Дж/м ²	0,02	0,22	0,02	0,32	0,04...0,54	-
Удельная теплота плавления меди - 180 Дж/г						

ЗАКЛЮЧЕНИЕ