

05

Дислокационно-дисклинационные трансформации и обратный эффект Холла—Петча в нанокристаллических материалах

© А.Л. Колесникова, И.А. Овидько, А.Е. Романов

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: aer@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2007 г.

Представлена эстафетная дислокационно-дисклинационная модель развития пластического сдвига в нанокристаллическом материале (НКМ), основанная на механизме переключения трансляционной и ротационной мод деформации. Рассчитана зависимость внешнего деформирующего напряжения от размера зерна. Показано, что переход трансляционной моды деформации в ротационную, а затем вновь в трансляционную объясняет обратный эффект Холла—Петча в НКМ.

PACS: 62.25.+g, 61.72.Lk

Из эксперимента известно, что деформационное поведение нанокристаллических материалов (НКМ) отличается от поведения обычных поликристаллов [1–5]. Наиболее ярким примером такого отличия служит нарушение соотношения Холла—Петча для предела текучести (и микротвердости): $\sigma_c = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, где σ_0 и k — константы материала, d — размер зерна. Для НКМ σ_c выходит на насыщение или даже понижается (обратный или аномальный эффект Холла—Петча) с уменьшением d . Как следует из данных, приведенных, например, в недавнем обзоре [4], максимум зависимости прочностных характеристик от размера зерна оказывается в области размеров зерна от 5 до 50 nm.

В последнее время активно разрабатываются модели, описывающие особенности механического поведения НКМ (см., например, монографию [3] и обзоры [4] и [5]) и объясняющие аномалии в зависимости Холла—Петча. Одной из первых можно считать феноменологическую

композитную модель [6], в которой деформационные свойства НКМ выводятся из правила смесей для внутризеренной и зернограничной фаз. Влияние малости размера зерна на образование дислокационных скоплений анализировалось в [7]. Механизм микропроскальзывания по зернограничным прослойкам с измененным строением учитывался как на феноменологическом уровне [8], так и в компьютерной модели [9]. Диффузионный механизм ползучести Кобла был привлечен для объяснения пластического течения в НКМ в работе [10]. Важный вклад в понимание деформационных и прочностных свойств НКМ дают дисклинационные модели, учитывающие наличие специфических дисклинационных дефектов в стыках наноразмерных зерен. Дислокационно-дисклинационное моделирование неравновесных границ зерен и их сеток в НКМ выполнено в [11,12], на основании чего получены оценки изменения объема и запасенной внутренней энергии материала. Дисклинационный механизм измельчения зерен предложен в [13,14], а на возможность применения дисклинационного подхода, разработанного ранее для обычных поликристаллов [15], для описания пластичности НКМ указано в [16–18]. Еще в работе [6] была высказана гипотеза об особой роли дисклинаций в НКМ, приводящей к логарифмическому вкладу в зависимость деформирующего напряжения от размера зерна. В настоящей работе предлагается эстафетная модель пластической деформации НКМ. Предполагается, что трансляционная (дислокационная) мода реализуется в основном за счет проскальзывания по границам зерен, а ротационная мода (дисклинационная) — за счет согласованных процессов, охватывающих как внутреннюю часть зерна (кооперативное скольжение полных или частичных дислокаций), так и границы зерен (кооперативная зернограничная диффузия). На основании эстафетной модели рассчитывается деформирующее напряжение в нанокристаллах в зависимости от размера зерна.

Проанализируем двумерную модель прохождения локализованного пластического сдвига в объеме НКМ. Предположим, что часть границ обладает низким сопротивлением σ_{gb} зернограничному сдвигу: $\sigma_{gb} < \tau$, где τ — внешнее сдвиговое напряжение, а остальные границы еще не испытывают проскальзывания при заданном уровне приложенных напряжений. Такая ситуация может быть обусловлена как геометрическими (ориентацией границ зерен), так и структурными (атомным строением границ зерен) факторами. Рассмотрим пробное зерно с размерами d_1 и d_2 и заторможенным на одной из его границ локализованным

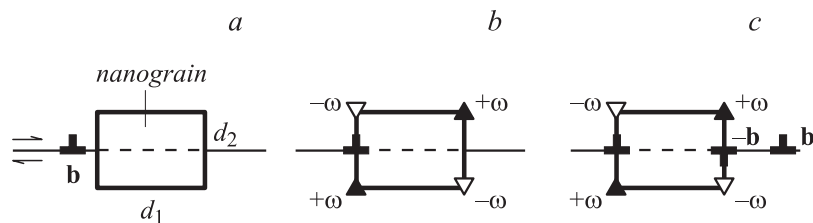


Рис. 1. Схема прохождения локализованного сдвига через нанозерно. *a* — локализованный сдвиг мощностью b , распространяющийся в НКМ; *b* — образование квадрупольных клиновых дисклинаций $\mp\omega$ — $\pm\omega$ в стыках границ зерна; *c* — образование дислокационного диполя $\pm b$ на границах зерна. Плоскость локализованного сдвига показана штриховой линией

сдвигом (рис. 1), который будем моделировать краевой дислокацией с вектором Бюргерса $+\mathbf{b}$ (рис. 1, *a*). Плоскость сдвига совпадает с границей легкого скольжения, в которой как раз и действует напряжение τ . В силу упомянутых геометрических и структурных факторов дислокация не способна проникнуть внутрь пробного зерна. Тем не менее первоначальный сдвиг может быть передан к следующей границе зерна путем образования квадрупольных клиновых дисклинаций $\mp\omega/\pm\omega$, линии которого расположены в зернограницных стыках (рис. 1, *b*). Это следует из дисклинационного механизма формирования полос с переориентированной кристаллической решеткой [15]. Для обеспечения равенства сдвига, производимого дисклинационным диполем $+\omega/-\omega$, величине вектора Бюргерса b , мощность стыковых дисклинаций задается соотношением $\omega = b/d_2$. Формирование дисклинационного квадрупольного может быть связано с кооперативным скольжением в теле зерна по плоскостям, наклоненным к направлению первоначального сдвига, или же с согласованной диффузией атомов по границам нанозерна. Таким образом, трансляционная мода деформации переходит в ротационную моду ($T \rightarrow R$) [15], при этом кристаллографические плоскости внутри пробного зерна испытывают поворот. Подобные повороты кристаллической решетки в нанозернах наблюдались „in situ“ в металлических НКМ при пластической деформации [19,20]. После прохождения ротационной деформации в пробном зерне развитие локализованного сдвига продолжается в плоскости с ориентацией, близкой к первоначальной (рис. 1, *c*).

В этом случае на границе зерна образуется и остается дислокация противоположного знака $-\mathbf{b}$, а дислокация (пластический сдвиг) $+\mathbf{b}$ распространяется далее в НКМ за счет облегченного зернограничного или внутризеренного скольжения. Ротационная мода деформации передает таким образом „эстафету“ трансляционной ($R \rightarrow T$). Оставшиеся на зерне дефекты: дисклинационный квадруполь и дислокационный диполь (рис. 1, *c*), не обладают дальнедействующим упругим полем, и поэтому их энергия определяется только геометрией (размерами) зерна и величиной локализованного сдвига b . Это обстоятельство учитывается ниже при расчете деформирующего напряжения в НКМ.

Энергия дисклинационно-дислокационного ансамбля (рис. 1, *c*)

$$E = E_{quad}^{\omega} + E_{dipole}^{\perp} + E_{int}, \quad (1)$$

включает: E_{quad}^{ω} — энергию дисклинационного квадруполь, E_{dipole}^{\perp} — энергию дислокационного диполя и E_{int} — энергию их взаимодействия. Расчет с использованием соотношений для дисклинаций из [15] дает

$$E_{quad}^{\omega} = \frac{G\omega^2}{4\pi(1-\nu)} \left[d_1^2 \ln \left(\frac{d_2^2 + d_1^2}{d_1^2} \right) + d_2^2 \ln \left(\frac{d_2^2 + d_1^2}{d_2^2} \right) \right], \quad (2a)$$

$$E_{dipole}^{\perp} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{\alpha d_1}{b} \right), \quad (2б)$$

$$E_{int} = -\frac{Gb\omega d_2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{4d_1^2 + d_2^2}{d_2^2} \right). \quad (2в)$$

Здесь использованы усредненные упругие характеристики НКМ: G — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, а также введен параметр α , учитывающий вклад ядер дислокаций в энергию диполя. Для решеточных дислокаций α может принимать значения от 0.5 (металлы) до 4 (ковалентные кристаллы) в зависимости от типа химической связи и симметрии кристалла [21]. В рассматриваемой модели выбор величины параметра α позволяет в неявной форме учесть химический состав материала. При условии равновеликости сторон зерна ($d_1 = d_2 = d$) и с учетом соотношения $\omega = b/d_2$ энергия системы будет

$$E = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{2\alpha d}{5b} \right). \quad (3)$$

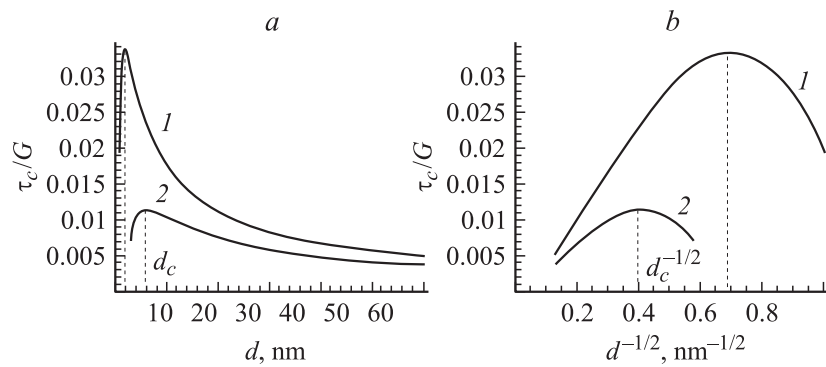


Рис. 2. Критическое деформирующее напряжение τ_c НКМ как функция размера зерна d : a — в линейных координатах „ $\tau-d$ “; b — в координатах Холла–Петча „ $\tau-d^{-1/2}$ “. 1 — НКМ с равноосным зерном; 2 — НКМ с неравноосным зерном ($d_1 : d_2 = 3 : 1$, $d = d_1$). Графики рассчитаны для материала с коэффициентом Пуассона $\nu = 0.3$, величиной вектора Бюргерса $b = 0.3$ nm и параметром $\alpha = 1$ (см. текст). Деформирующее напряжение выражено в единицах модуля сдвига G .

Работа внешнего напряжения по перемещению локализованного сдвига (дислокации или эквивалентного ей дисклинационного диполя) на расстояние d есть

$$A = b\tau d. \quad (4)$$

Энергетическое условие, при котором возможно образование дисклинационного квадруполя и дислокационного диполя на границе зерна, записывается в виде

$$A \geq E. \quad (5)$$

Определим зависимость критической величины деформирующего напряжения, необходимого для развития локализованного сдвига по „эстафетному“ механизму, от размера зерна из соотношения (5):

$$\tau_c = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)d} \ln\left(\frac{0.4\alpha d}{b}\right). \quad (6)$$

Функциональная зависимость τ_c от d существенно отличается от стандартного соотношения Холла–Петча и содержит упомянутую выше [6] логарифмическую составляющую $\tau_c(d)$. На рис. 2 приведен график

функции $\tau_c(d)$ в координатах „ $\tau_c - d$ “ и традиционных координатах закона Холла–Петча „ $\tau_c - d^{-1/2}$ “. При малых величинах размера зерна график демонстрирует отклонение от закона Холла–Петча, как это и наблюдается в экспериментах с НКМ (см. обзоры [4,5]). Оценки показывают, что при значении вектора Бюргерса $b = 0.3 \text{ nm}$ и параметре ядра дислокаций $\alpha = 1$ критический размер равноосного зерна d_c , при котором возникает обратная зависимость Холла–Петча, составляет величину $\sim 2 \text{ nm}$ (что, по-видимому, является заниженной оценкой). Однако при тех же параметрах для неравноосного зерна ($d_1 : d_2 = 3 : 1$) $d_{1c} \sim 6 \text{ nm}$. При $b = 1.0 \text{ nm}$ и $\alpha = 1$ критические размеры зерен ~ 7 и $\sim 20 \text{ nm}$ соответственно. Количественно это согласуется с наблюдаемыми d_c для широкого класса НКМ [4,5]. Подчеркнем, что локализованный сдвиг в предлагаемой модели может быть связан как с отдельной элементарной дислокацией, так и с супердислокацией, заменяющей дислокационное скопление [18]. Поэтому величина вектора Бюргерса b может быть выбрана как меньше (зернограничная дислокация), так и больше (дислокационное скопление) значения, используемого для обычных решеточных дислокаций.

Предложенная эстафетная модель прохождения пластической деформации через нанозерно проста, не обладает внутренними противоречиями, соответствует экспериментальным „in situ“ наблюдениям [19,20] поворотов кристаллической решетки в нанозернах при пластической деформации, качественно и количественно согласуется с эффектом возникновения обратной зависимости Холла–Петча в НКМ. Экспериментально определенный диапазон критических размеров зерна $5 \text{ nm} \leq d_c \leq 50 \text{ nm}$ (см. обзор [4]) требует наличия в теории параметров, характеризующих химический состав и структурные особенности материала. Такими параметрами в предложенной модели являются b и α , а также неравноосность зерен.

Процессы сверхпластической деформации и локальной миграции границ зерен в НКМ также представляют интерес для описания в рамках модели эстафетного механизма развития пластического сдвига. При сверхпластической деформации в НКМ часто образуются цепочки границ зерен с параллельными плоскостями, вдоль которых реализуется интенсивное зернограничное скольжение [20,22]. Такие цепочки разделены нанозернами, в которых зернограничное скольжение затруднено и где наиболее вероятно развитие ротационной деформации по механизму, предложенному выше. Эстафетный механизм пластической

деформации в НКМ также может реализоваться при миграции границ зерен, индуцированной механической нагрузкой. Локальная миграция границ зерен наблюдалась, например, при индентировании [23] НКМ и получила теоретическое объяснение в терминах дисклинаций в [24]. Однако модель [24] оперирует только с внешними нагрузками и не учитывает локальных напряжений, величины которых чрезвычайно высоки в НКМ [2]. Предлагаемая эстафетная модель определяет дислокации, образованные в результате заторможенного зернограничного или решеточного скольжения, в качестве эффективных источников локальных напряжений, способных стимулировать локальную миграцию границ зерен как моду ротационной деформации в НКМ. Эти примеры свидетельствуют о применимости представлений модели эстафетного механизма (рис. 1) для описания широкого круга явлений и процессов пластической деформации в НКМ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 05-08-655503а, INTAS-AIRBUS 04-80-7339, CRDF RUE2-2684-ST-05, проекта HPRN-CT-2002-00198 и программы РАН „Структурная механика материалов и элементов конструкций“.

Список литературы

- [1] *Gryaznov V.G., Trusov L.I.* // *Progr. Mater. Sci.* 1993. V. 37. P. 289.
- [2] *Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V.* // *Progr. Mater. Sci.* 2000. V. 45. P. 103.
- [3] *Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.* // *Plastic deformation in nanocrystalline materials.* Amsterdam: Springer, 2004.
- [4] *Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J.* // *Progr. Mater. Sci.* 2006. V. 51. P. 427.
- [5] *Малыгин Г.А.* // *ФТТ.* 2007. Т. 49. В. 6. С. 961.
- [6] *Gryaznov V.G., Gutkin M.Yu., Romanov A.E., Trusov L.I.* // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. P. 4359.
- [7] *Pande C.S., Masumura R.A., Armstrong R.W.* // *Nanostr. Mater.* 1993. V. 2. P. 323.
- [8] *Поздняков В.А., Глезер А.М.* // *ФТТ.* 2002. Т. 44. В.4. С. 705.
- [9] *Schiotz J., DiTolla F.D., Jacobsen K.W.* // *Nature.* 1998. V. 395/5. P. 561.
- [10] *Masumura R.A., Hazzledine P.M., Pande C.S.* // *Acta Mater.* 1998. V. 46. P. 4527.
- [11] *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.* // *Nanostr. Mater.* 1995. V. 6. P. 775.
- [12] *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.* // *Scripta Mater.* V. 34. P. 729.

- [13] Орлова Т.С., Романов А.Е., Назаров А.А., Еникеев Н.А., Александров И.В., Валиев Р.З. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. С. 46.
- [14] Nazarov A.A., Enikeev N.A., Orlova T.S., Romanov A.E., Alexandrov I.V., Beyerlein I.J., Valiev R.Z. // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 985.
- [15] Romanov A.E., Vladimirov V.I. // Dislocations in Solids. / Ed. F.R.N. Nabarro. Amsterdam: Elsevier, 1992. V. 9. P. 191.
- [16] Зайченко С.Г., Глезер А.М. // ФТТ. 1997. Т. 39. В.11. С. 2023.
- [17] Ovid'ko I.A. // Science. 2002. V. 295. P. 2386.
- [18] Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A., Skiba N.V. // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 4059.
- [19] Shan Zh., Stach E.A., Wieszorek J.M.K., Knapp J.A., Follstaedt D.M., Mao S.X. // Science. 2004. V. 305. P. 654.
- [20] Sergueeva A.V., Mukherjee A.K. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2006. V. 13. P. 1.
- [21] Hirth J.P., Lothe J. // Theory of Dislocations. New-York: John Willey & Sons, 1982.
- [22] Sergueeva A.V., Mara N.A., Krasilnikov N.A., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. // Phil. Mag. 2006. V. 86. P. 5797.
- [23] Jin M., Minor A.M., Stach E.A., Morris Jr. J.W. // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 5381.
- [24] Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 251 916.