05.1.

ОБ АНОМАЛИЯХ ЗАВИСИМОСТИ ХОЛЛА–ПЕТЧА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.А.Поздняков, А.М.Глезер

Нанокристаллы (поликристаллические материалы со средним размером зерна $d \leqslant 10$ нм) имеют очень высокую плотность границ зерен (ГЗ), вследствие чего обладают рядом необычных физико-механических свойств [1]. Для поликристаллических материалов предел текучести $\sigma_т$ связан с величиной d известным соотношением Холла–Петча [2,3]

$$\sigma_т = \sigma_0 + kd^{-1/2}, \tag{1}$$

где σ_0 и k — параметры материала. Эта зависимость экспериментально установлена для многих материалов и для ее объяснения предложено несколько моделей зернограничного упрочения [2,3]. Исследования механических свойств ряда наноматериалов (НМ) [1,4–6] показали, что соотношение (1) выполняется и в нанометровом диапазоне d. Однако коэффициент k этой зависимости значительно меньше, чем у обычных материалов. Обнаружена и другая аномалия — отрицательное значение k в определенном интервале значений d [5,6]. Последнее объяснялось возможностью реализации в НМ низкотемпературной ползучести [5], что не получило, однако, экспериментального структурного подтверждения [4]. Другое возможное объяснение [7] — реализация модели активации сдвига от плоских скоплений на ГЗ. Но электронно-микроскопические исследования указывают на отсутствие дислокаций об объеме зерен при $d \leqslant 50$ нм, что, по-видимому, обусловлено значительной ролью сил изображения для НМ [8]. В данной работе предлагается новая модель начальных стадий пластической деформации поликристаллов, объясняющая аномалию зависимости Холла–Петча для НМ.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал [2,3] позволяет заключить, что на начальной стадии низкотемпературной ($T \leqslant 300$ К) пластической деформации поликристаллов происходит генерация дислокаций от ГЗ. В данной работе предполагается, что этому предшествует зернограничное микропроскальзывание (ЗГМП), чему имеется определенное экспериментальное подтверждение [9].

Пусть τ_{si} напряжение сопротивления свободному (нестесненному) проскальзыванию плоской ГЗ i-го типа. Когда внешнее, разрешенное в плоскости ГЗ сдвиговое напряжение τ_a превышает τ_{si}, возможно проскальзывание ГЗ i-го типа. Величина τ_{si} определяется структурой и состоянием ГЗ. Для специальных ГЗ τ_{si} — напряжение сопротивления скольжению сторонних зернограничных дислокаций или напряжение их генерации. Обычно ГЗ имеют фасеточное строение, то есть состоят из плоских участков, ограниченных линиями изломов, ступенек и стыков ГЗ. При низкотемпературной деформации возможно проскальзывание в отдельных фасетках ГЗ с $\tau_{si} \leqslant \tau_a$. Обозначим через τ_s и l соответственно средние значения напряжения сопротивления ЗГМП и размера фасетки данного поликристалла.

Для описания напряженного состояния области ЗГМП будем полагать, что она имеет форму плоского эллипсоида с главными полуосями $a \approx b = 1/2$ и $c = \delta/2$, где δ — толщина ГЗ, и используем модель включения с однородной собственной деформацией сдвига β, определяемой условиями нагружения поликристалла. Внутреннее напряжение τ_i, возникающее в области ЗГМП, равно [10]:

$$\tau_i = -A(\delta/l)G\beta, \tag{2}$$

где $A = (2-\nu)/4(1-\nu)$; ν и G — коэффициент Пуассона и модуль сдвига материала соответственно. Из условия равновесия $\tau_a + \tau_i = \tau_s$ находим величину сдвига в области ЗГМП:

$$\beta = [(\tau_a - \tau_s/AG)] \cdot (1/\delta). \tag{3}$$

Неоднородные зернограничные сдвиги вызывают концентрацию напряжений в прилегающих областях материала. Промежуточная асимптотика ($r \ll l$, где r — расстояние от края области ЗГМП) распределения сдвиговых напряжений в двумерном приближении ($a \gg b$) [10] имеет вид

$$\tau_l = (\tau_a - \tau_s)(l/r)^{1/2} = AG\beta(\Delta/r)^{1/2}. \tag{4}$$

Здесь Δ — радиус кривизны области ЗГМП в ее вершине. Когда величина сдвига β достигает некоторого критического значения β^*, напряжение τ_l становится настолько большим, что вызывает зарождение дислокаций на краях областей ЗГМП (рис. 1).

Рассчитаем значение β^*. Изменение свободной энергии ΔG, обусловленное образованием круговой полупетли радиусом R в вершине ЗГМП, складывается из собственной

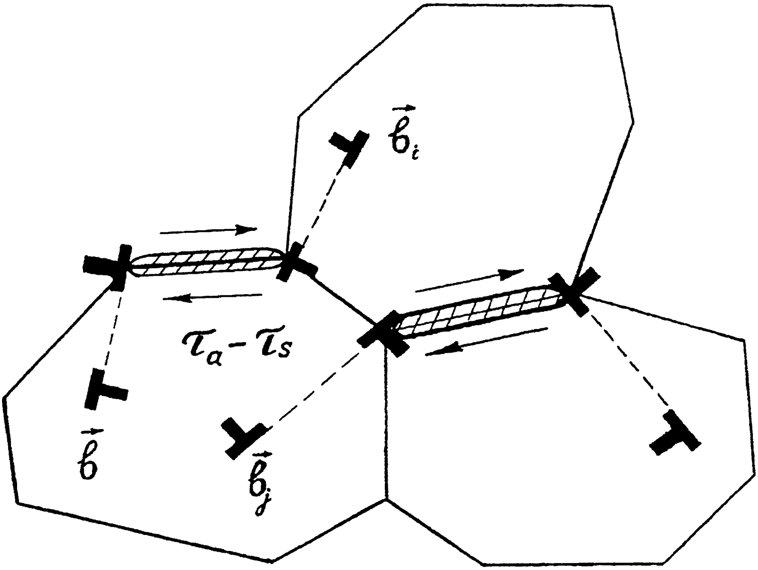

Рис. 1. Генерация дислокаций с вершин областей зернограничного микропроскальзывания (ЗГМП).

энергии дислокации, энергии ступеньки на ГЗ и работы, совершаемой локальным полем напряжений $\tau_l(r)$:

$$\Delta G = \pi R \frac{2-\nu}{2(1-\nu)4\pi} \frac{Gb^2}{4\pi} \ln(8R/e^2 r_0) +$$

$$+2RE_{\text{ст}}(\Phi) - 3.5AbR^{3/2}G\beta\Delta^{1/2}\Phi, \qquad (5)$$

где $E_{\text{ст}}$ — энергия ступеньки ГЗ единичной длины, r_0 — радиус ядра дислокации, Φ — ориентационный фактор. Аналогичный подход используется при расчете условий зарождения дислокаций в вершине трещины [11]. Равновесный размер петли определяется условием $d\Delta G/dR = 0$, а при $d^2\Delta G/dR^2 = 0$ становится возможной спонтанная эмиссия дислокаций. Условие генерации дислокационной полупетли с вершины области ЗГМП принимает вид

$$\beta^* = 0.3\left(b/(r_o\Delta)^{1/2}\right)\exp\left(-(1-\gamma)/2\right); \qquad \gamma = \gamma_{\text{ГЗ}}/Gb, \quad (6)$$

где $\gamma_{\text{ГЗ}}$ — средняя энергия ГЗ. При типичных значениях параметров в уравнении (6) $\beta^* \approx 0.2 - 0.3$.

Микропластическая деформация поликристалла при $\beta \ll \beta^*$ определяется величиной β и объемной долей f областей ЗГМП:

$$\varepsilon = f\beta = \delta l^2 N S_1 \beta, \tag{7}$$

где $S_1 = m/d$ – суммарная площадь ГЗ в единице объема [3]; m — численный коэффициент ≈ 3; $N = L^{-2}$ — поверхностная плотность областей ЗГМП; $L = \phi l$ — среднее расстояние между ними, где ϕ — численный коэффициент, в общем случае зависящий от деформации.

Соотношения (3) и (7) определяют $\sigma - \varepsilon$ зависимость поликристалла на начальной стадии деформации. При $\phi = \phi_0 = \mathrm{const}(\varepsilon)$ получаем:

$$\sigma_A = \sigma_s + A(\varkappa q G/\phi_0 m)(d/l)\varepsilon, \tag{8}$$

где $\sigma_A - \sigma_s = \varkappa q(\tau_A - \tau_s)$, $\varkappa$ — средний ориентационный фактор, $q = 2$–3 [2]. Обычно $l = cd$, где c — const $\leqslant 1$. Таким образом, на этой стадии деформации (при $\varepsilon \leqslant \varepsilon^* = \phi_0 \delta \beta^* m/d$) коэффициент деформационного упрочнения не зависит от размера зерна.

При $\varepsilon > \varepsilon^*$ плотность дислокаций ρ, генерируемых с ГЗ, равна

$$\rho = (\zeta/c)(\varepsilon - \varepsilon^*)/bd, \tag{9}$$

где ζ — численный коэффициент, равный ≈ 1. Тогда зависимость $\sigma(\varepsilon)$ имеет следующий вид:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_A(\varepsilon^*) + \alpha G b^{1/2} \left((\zeta/c)(\varepsilon - \varepsilon^*)/d\right)^{1/2}, \tag{10}$$

где $\alpha \approx 1$. Для поликристаллов со сравнительно крупным ($d \gg 1$ мкм) размером зерна $\sigma_A(\varepsilon^*) \ll \sigma_0$, $\varepsilon^* \ll \bar{\varepsilon} = 0.2\%$ и для предела текучести $\sigma_{\text{т}} \equiv \sigma(\varepsilon = \bar{\varepsilon})$ получается обычное соотношение Холла–Петча.

Для НМ $\varepsilon^* = 5(10^{-3} - 10^{-4})$, то есть может превышать уровень пластической деформации $\bar{\varepsilon}$, соответствующий пределу макротекучести. При $d \leqslant d^* = \phi_0 \delta m \beta^*/\bar{\varepsilon}$ зависимость $\sigma_{\text{т}} = \sigma_{\text{т}}(d)$ выходит на насыщение, что экспериментально наблюдается для нанокристаллов Pd [4] (рис. 2, *а*). Если размер зерна НМ изменять при помощи рекристаллизационных отжигов, то пропорциональность величин l и d нарушается, так как при росте зерен происходит дополнительное фасетирование ГЗ. Тогда из (8) следует, что $\sigma_{\text{т}} \sim d$, то есть коэффициент k в зависимости Холла–Петча меняет знак (рис. 2, *б*).

Таким образом, на основе предложенной модели можно объяснить аномалии зависимости Холла–Петча для НМ и

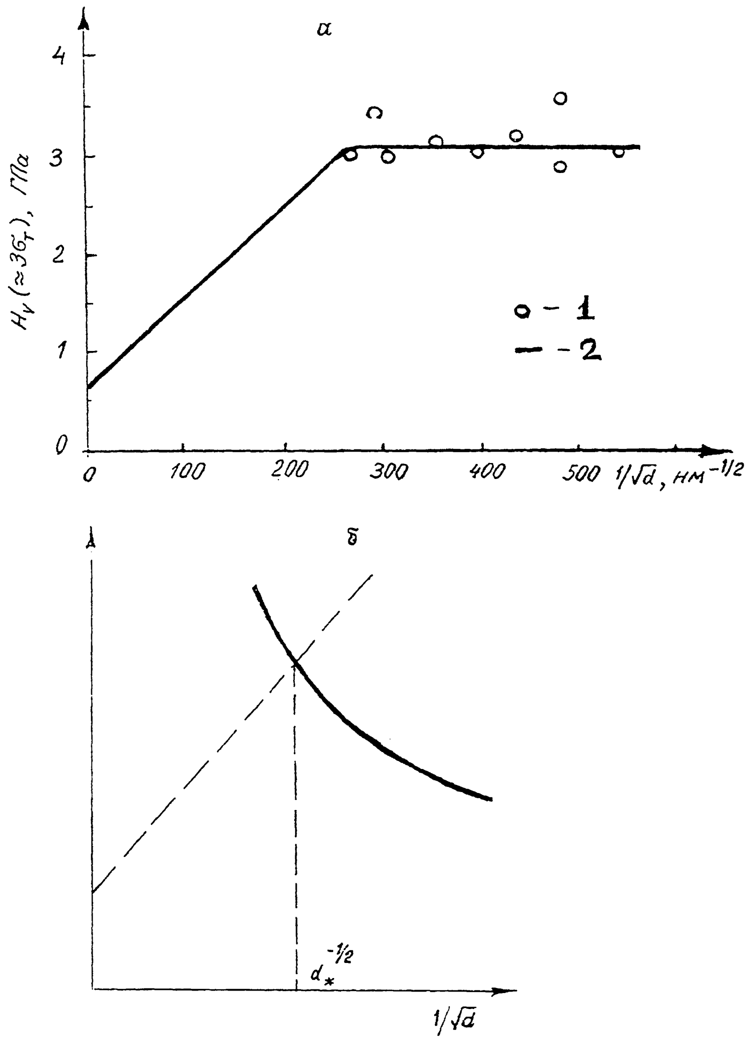

Рис. 2. Зависимость предела текучести $\sigma_т$ НМ от среднего размера зерна d.

а — сравнение экспериментальной (*1*) [4] и теоретической (*2*) зависимости $\sigma_т(d)$ для Pd, *б* — область отрицательного значения коэффициента k в зависимости Холла–Петча.

установить структурные критерии ее выполнимости в поликристаллических материалах.

Исследование, описанное в данной публикации, было выполнено при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № M7R000).

Список литературы

[1] *Gryaznov V.G., Trusov L.I.* // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. N 9. P. 251–256.
[2] *Hansen N.* // Metall. Trans. 1985. V. 16A. N 12. P. 2167–2189.
[3] *Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В.* Границы зерен в металлах. М., 1980. 154 с.
[4] *Nierman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W.* // J. Mater. Res. 1991. V. 6. N 5. P. 1012–1027.
[5] *Chokshi A.H., Rosen A., Karch J., Gleiter H.* // Scripta Metall. 1989. V. 23. N 10. P. 1679–1648.
[6] *Lu K., Sui M.L.* // Scripta Metall. 1993. V. 28. N 8. P. 1465–1470.
[7] *Pande C.S., Masumura R.A., Armstrong R.W.* // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. N 3. P. 323–331.
[8] *Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 2. С. 39–44.
[9] *Malis T., Tangri K.* // Acta Metall., 1979. V. 27. N 1. P. 25–32.
[10] *Mura T.* Micromechanics of defects in solids. Martinus Nijhoff Publ., Hagüe. 1982. 571 p.
[11] *Rice J.R., Thomson R.* // Phil. Mag. 1974. V. 29. P. 73–97.

Институт металловедения
и физики металлов
Москва

Поступило в Редакцию
2 сентября 1994 г.