

Влияние дисперсии распределения зерен по размерам на прочность и пластичность нанокристаллических металлов

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin@ga@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2007 г.)

Теоретически рассмотрено влияние дисперсии распределения зерен по размерам на предел текучести, предел прочности и величину равномерной деформации нанокристаллических металлов. Анализ показывает, что с ростом величины дисперсии степень зернограничного упрочнения (эффект Холла–Петча) нанокристаллического материала снижается, а начало его зернограничного разупрочнения (обратный эффект Холла–Петча) смещается в диапазон меньших размеров нанозерен, при этом величина равномерной деформации до начала образования шейки возрастает.

PACS: 62.25.+g, 62.20.Fe, 61.72.Cc

1. Введение

В настоящее время существует несколько методов изготовления нанокристаллических (НК) металлов с размерами зерен меньше 100 нм. Наиболее распространенными являются методы осаждения на подложку из газовой фазы или раствора электролита, а также консолидации нанопорошков, полученных распылением расплава или разломом исходного материала в шаровых мельницах. Ввиду высокой прочности НК-металлов изготовленные из них микро- и наноизделия находят применение в микро- и наномеханических устройствах и системах. Этим обстоятельством объясняется большой интерес исследователей к факторам, от которых зависят прочность и деформационные свойства рассматриваемых материалов [1–6].

К таким факторам кроме собственно размеров нанозерен относятся свойства их границ, а именно способность границ испускать и поглощать дислокации [4–6] и служить барьерами, ограничивающими перемещение дислокаций [2,5,6]. Другая группа факторов включает в себя характер распределения нанозерен по размерам в унимодальных [7] или бимодальных [8–11] нанозеренных структурах. Как сейчас экспериментально установлено [8,9] и проверено на теоретических моделях [10,11], включение в наноматериал нескольких десятков процентов объемных долей зерен микронного размера заметно улучшает пластические характеристики (величину равномерной деформации ϵ_u) бимодальной зеренной структуры. В [7] теоретически проанализировано влияние дисперсии размеров нанозерен на характер зависимости предела текучести σ_y НК-материала от среднего размера зерна. Найдено, что увеличение дисперсии распределения зерен по размерам в унимодальной зеренной структуре снижает коэффициент Холла–Петча (ХП) и замедляет эффект зернограничного разупрочнения НК-металла. В качестве механизма зернограничного разупрочнения в [7] рассматривается механизм вакансионной ползучести Кобла (Coble).

В настоящей работе детально анализируется влияние дисперсии распределения нанозерен по размерам не только на предел текучести НК-металла (раздел 2), но и на его предел прочности σ_u и величину равномерной деформации до начала образования шейки ϵ_u в условиях деформации растяжения (раздел 3). В качестве механизма зернограничного разупрочнения материала рассматривается механизм аннигиляции дислокаций в границах нанозерен [5,6]. В количественном отношении он лучше согласуется с экспериментом, чем механизм вакансионной ползучести Кобла.

2. Предел текучести

Как и в [7], будем предполагать, что размеры нанозерен L в унимодальной зеренной структуре распределены по лог-нормальному закону:

$$f(L, s) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}sL} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(L/L_M)}{s}\right)^2\right], \quad (1)$$

где s — дисперсия распределения, т.е. стандартная величина отклонения числа зерен с размером L от их средневзвешенного числа, L_M — медианный размер распределения. На рис. 1 для иллюстрации приведены относительные плотности распределения зерен по размерам $L_M f(L, s)$ при нескольких значениях дисперсии s . Видно, что с ростом дисперсии кроме „расплывания“ распределения имеет место сдвиг его в сторону диапазона меньших размеров зерен. Далее при расчете усредненных по распределению (1) прочностных и деформационных характеристик нанозеренных структур нам понадобятся численные оценки средних значений вида

$$\langle L^n \rangle = \int_0^{\infty} L^n f(L, s) dL = L_M^n \exp\left(\frac{1}{2}(ns)^2\right). \quad (2)$$

В частности, из (1) при $n = 1$ следует соотношение для среднего размера зерна $\langle L \rangle = \tilde{L} = L_M \exp(s^2/2)$.

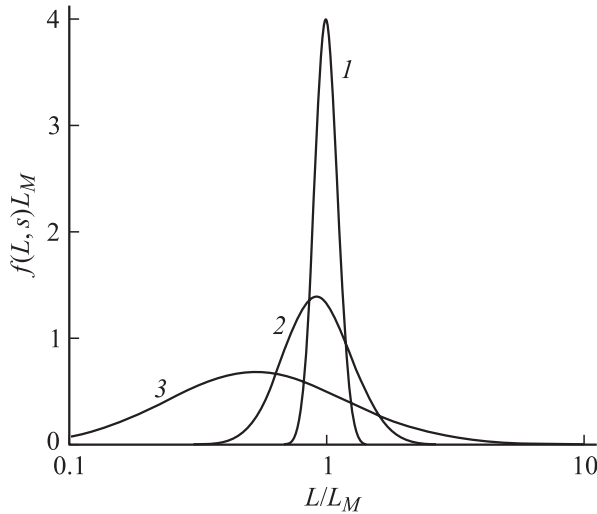


Рис. 1. Плотность распределения зерен по размерам согласно (1) при разных значениях стандартного отклонения s числа зерен с размером L от их средневзвешенного числа. $s = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.8 (3).

Максимуму плотности распределения (1) соответствует размер зерна $L_m = L_M \exp(-s^2)$.

Согласно [5,6], напряжение течения НК-металлов в диапазоне размеров зерен $L < 100$ nm описывается уравнением

$$\sigma(\varepsilon, L) = m\alpha\mu \left(\frac{b}{L}\right)^{1/2} \left[\beta_0 \exp(-mk_b(L)\varepsilon) + \frac{\beta}{k_b(L)} [1 - \exp(-mk_b(L)\varepsilon)] \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где ε — величина пластической деформации, α — постоянная взаимодействия дислокаций в соотношении для дислокационного упрочнения кристалла $\sigma = m\alpha\mu b\rho^{1/2}$, μ — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, $\rho = \rho(\varepsilon)$ — плотность дислокаций, m — ориентационный фактор Тейлора для поликристалла. Коэффициент β_0 в (3) зависит от плотности ступенек (ledges) в границах нанозерен, которая определяет плотность испущенных из границ дислокаций [7,12]; коэффициент β контролирует скорость накопления дислокаций в объеме зерен вследствие ограничения длины свободного пробега дислокаций размером зерна ($\beta \approx 1$ [13]). Фигурирующий в (3) коэффициент аннигиляции дислокаций в границах нанозерен $k_b(L)$ определяет зернограницное разупрочнение наноматериала и зависит от коэффициента зернограницной самодиффузии $D_{gb}(T)$ и скорости пластической деформации $\dot{\varepsilon}$ в соответствии с выражением [5]

$$k_b(L) = 4\eta_b \frac{D_{gb}}{m\dot{\varepsilon}L^2}, \quad (4)$$

где $\eta_b \approx \mu b^3/k_B T$, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Далее коэффициент аннигиляции (4) используется в виде соотношения $k_b(L) = (L_b/L)^2$, где

$L_b = (4\eta_b D_{gb}/m\dot{\varepsilon})^{1/2}$ — зависящий от температуры и скорости деформации характерный размер зерна.

Далее, как и в [7], будем считать, что в условиях изодеформации нанозерен напряжение течения $\tilde{\sigma}(\varepsilon)$ поликристалла с распределением зерен по размерам вида (1) есть сумма напряжений течения средневзвешенных объемов зерен $V_g \approx L^3$:

$$\tilde{\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\langle L^3 \rangle} \int_0^\infty L^3 \sigma(\varepsilon, L) f(L, s) dL, \quad (5)$$

где, согласно (2), $\langle L^3 \rangle = L_M^3 \exp(9s^2/2)$. Поскольку в эксперименте, как правило, определяют зависимость напряжения течения от среднего размера зерна $\tilde{L} = L_M \exp(s^2/2)$, интеграл (5) подстановкой $z = L/L_M = (L/\tilde{L}) \exp(s^2/2)$ удобно преобразовать к виду

$$\tilde{\sigma}(\varepsilon, \tilde{L}, s) = \exp(-17s^2/4) \int_0^\infty z^3 \sigma(\varepsilon, \tilde{L}, s, z) f(z, s) dz. \quad (6)$$

Соотношение (6) служит в дальнейшем основой для анализа влияния дисперсии размеров зерен на прочностные и деформационные характеристики НК-металлов.

Известно, что на практике в качестве предела текучести материала рассматривается напряжение течения, соответствующее деформации $\varepsilon_y = 0.2\%$. В нашем случае $\sigma_y(\tilde{L}, s) = \tilde{\sigma}(\varepsilon_y, \tilde{L}, s)$. На рис. 2, а приведены полученные согласно (6) зависимости предела текучести от среднего размера зерна в координатах ХП $\sigma_y - \tilde{L}^{-1/2}$ для трех значений дисперсии зерен по размерам s . Расчет производился применительно к данным для НК-меди [5]: $b = 0.256$ nm, $\mu = 48$ GPa, $\alpha = 0.38$, $\beta_0 = 2.8 \cdot 10^{-2}$, $\beta = 1$, $L_b = 220$ nm, $m = 3.05$. Видно, что рост дисперсии приводит к снижению коэффициента ХП $K_y = d\sigma_y/d\tilde{L}^{-1/2}$ и смещению начала зернограницного разупрочнения НК-меди в диапазон меньших размеров нанозерен. При $s = 0.1$ (практически отсутствие дисперсии), $s = 0.5$ и 0.8 получаем для критических средних размеров зерен \tilde{L}_c начала зернограницного разупрочнения соответственно значения 22, 13 и 6 nm. Величина зерна 13 nm близка к экспериментальному значению $\tilde{L}_c = 16-18$ nm [5,7]. Согласно анализу [7], для большинства ГЦК- и ОЦК-НК-металлов стандартная дисперсия s лежит в пределах 0.4–0.5.

На рис. 2, б приведены в обратных координатах ХП $\sigma_y - \tilde{L}^{1/2}$ зависимости пределов текучести от размера зерна при разных значениях дисперсии s . Видно, что в отличие от обычного коэффициента ХП K_y обратный коэффициент ХП $K'_y = d\sigma_y/d\tilde{L}^{1/2}$ с ростом величины дисперсии возрастает. Из выражения (3) следует, что при $mk_b\varepsilon_y \gg 1$ и $mk_b\varepsilon_y \ll 1$, т.е. при относительно больших и относительно малых размерах зерен, предел текучести зависит от величины зерна соответственно как $\sigma_y \sim L^{-1/2}$ и $\sigma_y \sim L^{1/2}$. С учетом этих соотношений и (5), (6) получаем следующие зависимости прямого и

обратного коэффициентов ХП от величины дисперсии s :

$$K_y(s) = K_y(0) \exp\left(-\frac{9}{8}s^2\right),$$

$$K_y(0) = \alpha\mu b^{1/2}(\beta_0 + \beta m \varepsilon_y)^{1/2}, \quad (7)$$

$$K'_y(s) = K'_y(0) \exp\left(\frac{11}{8}s^2\right),$$

$$K'_y(0) = \alpha\mu(\beta b/L_b^2)^{1/2}, \quad (8)$$

где $K_y(0)$ и $K'_y(0)$ — прямой и обратный коэффициенты ХП в отсутствие дисперсии зерен по размерам. На рис. 3 приведены полученные согласно (7), (8) зависимости от s коэффициентов ХП, отнесенных к их значениям при $s = 0$.

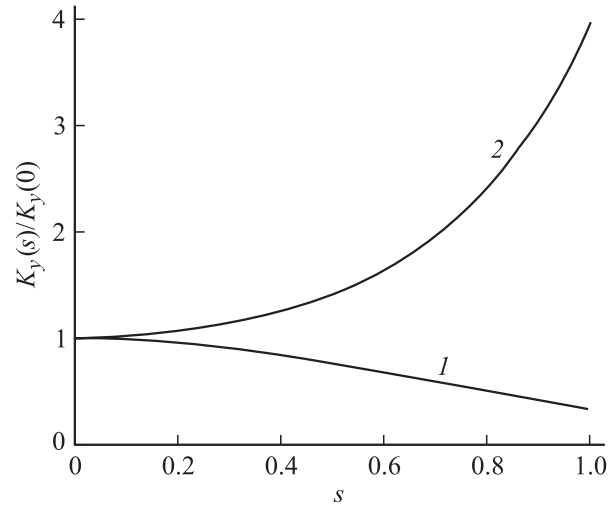


Рис. 3. Зависимость прямого (1) и обратного (2) коэффициентов ХП от величины дисперсии распределения нанозерен по размерам s согласно соотношениям (7), (8).

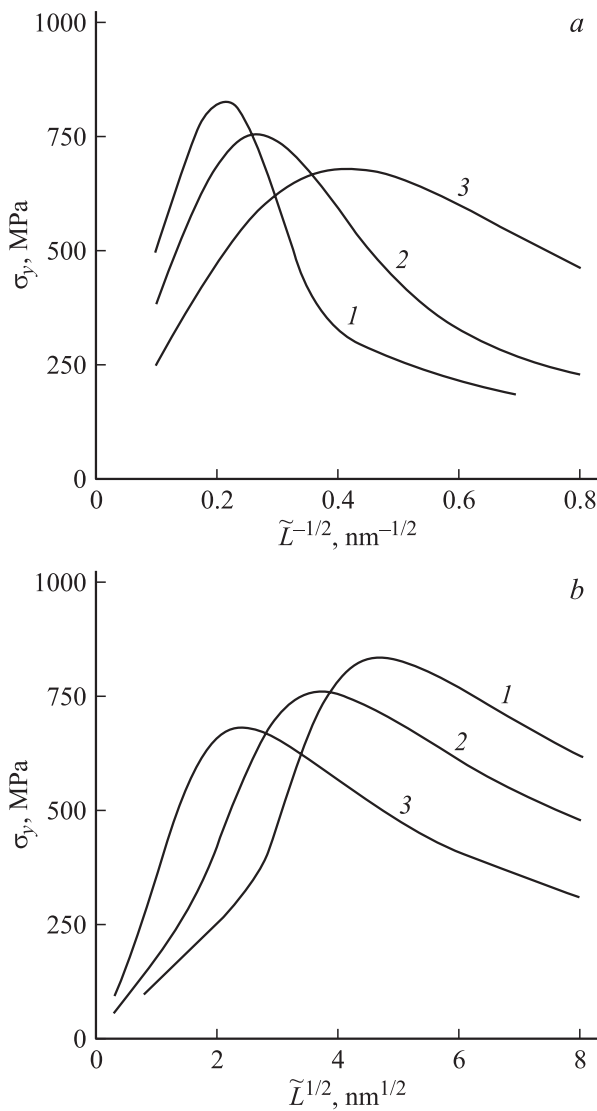


Рис. 2. Зависимости предела текучести НК-меди от среднего размера зерна \tilde{L} в прямых (а) и обратных (б) координатах Холла–Петча при различных значениях величины дисперсии распределения зерен по размерам: $s=0.1$ (1), 0.5 (2), 0.8 (3).

В целом рост дисперсии зерен по размерам, как видно из рис. 2, несколько снижает максимальное значение предела текучести НК-материала, но заметно уменьшает критический размер зерен \tilde{L}_c , когда НК-материал начинает испытывать зернограничное разупрочнение.

3. Равномерная деформация и предел прочности

Рис. 4 демонстрирует кривые деформации НК-меди согласно соотношениям (5), (6) при постоянном значении средней величины зерна $\tilde{L} = 20$ nm и четырех значениях дисперсии зерен s . Видно, что с ростом дисперсии предел текучести наномеди снижается в соответствии с выражением (7), а способность ее к деформационному упрочнению увеличивается. В результате величина равномерной деформации ε_u до начала образования шейки на растягиваемых образцах также существенно возрастает. На рис. 4 ее значения, рассчитанные численно в соответствии с критерием шейкиобразования Консидера $d\tilde{\sigma}/d\varepsilon < \tilde{\sigma}$, отмечены темными кружками. Более полные данные по зависимости деформации ε_u от среднего размера нанозерен в координатах $\varepsilon_u - \tilde{L}^{-1/2}$ при разных значениях дисперсии зерен s приведены на рис. 5. Хорошо виден пластифицирующий эффект большой дисперсии зерен в диапазоне их средних величин от 10 до 100 nm.

Стрелкой на рис. 5 отмечен средний размер зерна на 20 nm. При таком его размере и $s = 0.1$, т.е. практически в отсутствие дисперсии зерен, локализация деформации, как видно из рис. 4 (кривая 1), наступает сразу же с началом пластической деформации. Коэффициент деформационного упрочнения при этом отрицателен, что, согласно [5], является результатом того, что начальная плотность дислокаций ρ_0 из-за

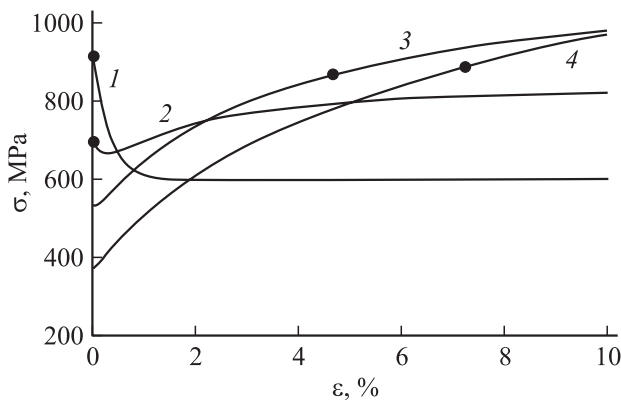


Рис. 4. Кривые напряжение–деформация согласно соотношениям (5), (6) при разной степени дисперсии распределения зерен по размерам: $s=0.1$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.9 (4). Темными кружками отмечена деформация начала образования шейки на образце.

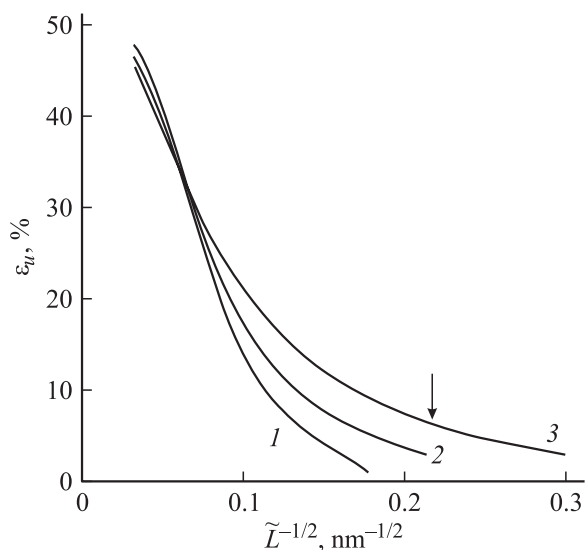


Рис. 5. Зависимость величины равномерной деформации от среднего размера нанозерен при разных значениях дисперсии распределения зерен по размерам: $s=0.1$ (1), 0.5 (2), 0.8 (3).

эмиссии их из границ зерен больше, чем равновесная плотность дислокаций ρ_∞ при больших деформациях. С ростом дисперсии размеров зерен и вовлечением в деформацию зерен большего, чем 20 nm, размеров соотношение между ρ_0 и ρ_∞ изменяется на противоположное. В результате деформационное упрочнение начинает доминировать над разупрочнением, связанным с аннигиляцией дислокаций в границах нанозерен.

Из приведенных на рис. 4 результатов расчетов следует, что условные пределы прочности σ_u (темные кружки) существенно не изменяются с ростом дисперсии размеров зерен s в отличие от величины равномерной деформации ϵ_u . Это обстоятельство особенно заметно на рис. 6, на котором показаны зависимости этих ха-

рактеристик от s при постоянном значении среднего размера зерна 20 nm. Видно, что вплоть до $s = 0.5$ равномерная деформация отсутствует, предел прочности практически совпадает с пределом текучести и несколько снижается с ростом дисперсии размеров зерен в соответствии с зависимостью коэффициента ХП K_y от s (рис. 3, кривая 1). Но при дальнейшем росте дисперсии (выше $s = 0.5$) предел прочности начинает расти и приближается к значениям, характерным для предела текучести в отсутствие дисперсии зерен. При этом величина равномерной деформации, как видно из рис. 6, сильно возрастает и достигает приемлемых для практического применения НК-металлов значений 5–10%.

На рис. 6 обращает на себя внимание скачкообразный рост величины равномерной деформации в узком интервале дисперсий размеров зерен 0.5–0.55. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что при $s = 0.5$ (кривая 2) напряжение $\tilde{\sigma}(\epsilon)$ неоднозначно зависит от деформации: имеются верхний и нижний пределы текучести. Такая неоднозначность обычно сопровождается неоднородным распределением деформации в материале, появлением площадки текучести и деформации типа Людерса [14]. Действительно, неоднородный характер деформации в виде системы микрополос сдвига шириной $w \approx 60\tilde{L}$ наблюдался в НК-железе [15], а в НК-алюминии неоднородная деформация протекала в виде перемещения по образцу фронта Людерса [16]. Расчет величины деформации начала шейкообразования в этих условиях требует отдельного рассмотрения.

Таким образом, на основании сделанного в работе анализа можно заключить, что увеличение дисперсии зерен по их размерам, не снижая существенно прочности НК-материала, заметно улучшает его деформационные характеристики, повышая устройчивость наноматериала к шейкообразованию в условиях деформации растяжения.

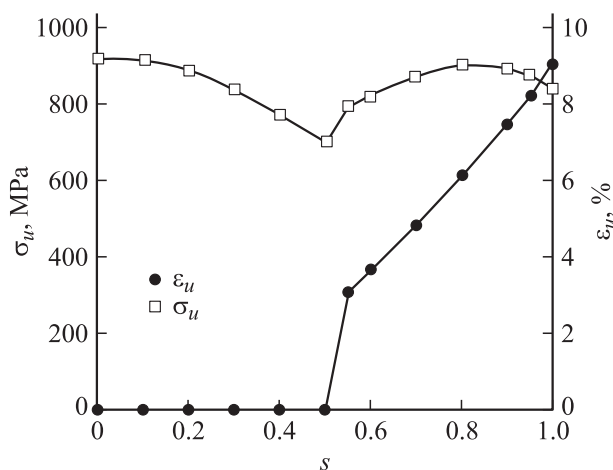


Рис. 6. Зависимости предела прочности σ_u и величины равномерной деформации ϵ_u от дисперсии распределения зерен по размерам.

Список литературы

- [1] Z. Shan, E.A. Stach, J.M. Wiezorek, J.A. Knapp, L.M. Follstaedt, S.X. Mao. *Science* **305**, 654 (2004).
- [2] S. Cheng, E. Ma, Y.M. Wang, L.J. Kecskes, K.M. Youssef, C.C. Koch, U.P. Trociewitz, K. Han. *Acta Mater.* **53**, 1521 (2005).
- [3] Kh. Youssef, R.O. Scattergood, K.L. Murty, J.A. Horton, C.C. Koch. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 091 904 (2005).
- [4] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
- [5] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **49**, 961 (2007).
- [6] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **49**, 2161 (2007).
- [7] M.P. Phaniraj, M.J. Prasad, A.H. Chokshi. *Mater. Sci. Eng. A* **463**, 231 (2007).
- [8] D. Witkin, Z. Lee, R. Rodriguez, S. Nutt, E. Lavernia. *Scripta Mater.* **49**, 297 (2003).
- [9] T.T. Sasaki, T. Mukai, K. Hono. *Scripta Mater.* **57**, 189 (2007).
- [10] J. Gil Sevillano, J. Aldzabal. *Scripta Mater.* **51**, 795 (2004).
- [11] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **50**, 990 (2008).
- [12] J.C.M. Li, T. Chou. *Metal. Trans.* **1**, 1143 (1970).
- [13] H. Conrad. *Acta Met.* **11**, 75 (1963).
- [14] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **47**, 632 (2005).
- [15] D. Jia, K.T. Ramesh, E. Ma. *Acta Mater.* **51**, 3495 (2003).
- [16] C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang. *Acta Mater.* **53**, 4019 (2005).