

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Бетехтин В. И., Кадомцев А. Г., Амосова О. В., Нарыкова М. Н.,
Копылов В. И.*

ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, г. С.-Петербург, Россия

Vladimir.Betekhtin@mail.ioffe.ru

**ФТИ, г. Минск, Беларусь*

Микрокристаллические металлы и сплавы, полученные методом РКУ-прессования, являются перспективными конструкционными материалами, обладающими комплексом повышенных физико-механических свойств. В настоящее время проводятся широкие исследования этих материалов, однако многие вопросы, связанные с изучением их структурных особенностей, в частности, структуры неравновесных границ зерен, остаются неясными. В связи с этим, использование новых физических методов для таких исследований является весьма актуальной задачей.

В данной работе в качестве основного метода исследования микрокристаллических структур был использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР). Этот метод позволяет, в принципе, определять параметры дефектов структуры двух типов.

Во-первых, это величины средних разориентаций блоков, фрагментов, микрозерен. В случае малых разориентаций возникают так называемые двойные Брэгговские отражения (ДБО), лежащие в области углов порядка десятка минут, и по известным формулам возможно определение средних величин этих разориентаций [1].

Во-вторых, это параметры неоднородностей электронной плотности, которыми могут быть фазы, включения, микронесплошности, а также любые области с повышенной или пониженной плотностью. Для чистых поликристаллических металлов (особенно нано- и микрокристаллических) следует, очевидно, учитывать рассеяние от микронесплошности и от границ зерен, которые имеют пониженную (по отношению к объему зерна) плотность.

В случае поликристаллических металлов с достаточно крупным зерном рассеяние от границ зерен очень слабое из-за малой объемной доли границ в материале и небольшой разности плотностей самой границы и объема зерна. В этом случае МРР обусловлено наличием неоднородностей электронной плотности в виде микронесплошностей. Ситуация меняется при переходе к микро- и нанокристаллическим металлам. За счет малости размера зерна объемная доля границ становится заметной. Помимо этого, неравновесное состояние самих границ также способствует росту рассеяния. Как следует из [2], неравновесное состояние зерен характеризуется повышенным свободным объемом, а также увеличенной толщиной. Оба этих фактора должны способствовать увеличению малоуглового рассеяния от границ.

Если в случае микронесплошностей обработка данных МРР достаточно хорошо отработана [3,4], то в случае рассеяния от сетки границ зерен с пониженной плотностью возможна лишь полуколичественная оценка.

В данной работе в качестве исходной модели для такой оценки использовалось представление о фасете зерна (поверхности сопряжения двух зерен), как о сплюснутом эллипсоиде. При этом появляется возможность оценить характерный размер фасеты зерна и изменение некоторых свойств самой границы. Конкретно можно говорить об

изменении плотности границы и ее толщины как в процессе деформирования (увеличение числа проходов при РКУ-прессовании), так и при отжиге.

Таким образом, в микрокристаллических материалах, в принципе, может быть малоугловое рассеяние трех типов: от микронесплошностей, от сетки границ зерен и за счет ДБО. Сама по себе проблема идентификации источника рассеяния в малоугловых исследованиях является основной, и, как правило, достаточно сложной. В данной работе эта проблема будет решаться с привлечением дополнительных данных, в том числе, и других авторов, а также с помощью анализа зависимостей изменения наблюдаемого рассеяния как функции степени деформации при РКУ-прессовании и температуры отжига.

В работе исследовались образцы Al и Al-Mg-Li сплава, приготовленные методом РКУ-прессования (до 12 проходов). Для малоугловых исследований использовалась рентгеновская камера с коллимацией по-Кратки (MoK_{α} излучение). В качестве дополнительных методов исследования использовалось измерение микротвердости и микроскопия.

Экспериментальные результаты

Проведенные исследования показали, что в подвергнутых РКУ-прессованию образцах Al и его сплава возникает малоугловое рассеяние в двух угловых диапазонах: 1-3 и 10-35 угловых минут. В соответствии с приведенными выше соображениями, проанализируем изменение этого рассеяния в зависимости от величины деформации при РКУ-прессовании и от температуры отжига. В первую очередь, рассмотрим данные для "малоуглового" диапазона углов рассеяния (1-3 угловых минуты).

Установлено, что с ростом деформации (до 12 проходов) происходит увеличение характерного размера рассеивающих неоднородностей (ДБО в этой области углов несущественно [5]). Причем основное увеличение размера происходит при первых 2-4 проходах РКУ-прессования, после чего размер стабилизируется. Аналогично ведут себя как образцы Al, так и сплава. Отличие заключается лишь в том, что для образцов Al размер неоднородностей оказывается примерно в 2 раза больше.

Исходя из теории малоуглового рассеяния [3,4], можно оценить реальные размеры рассеивающих неоднородностей, предполагая их определенную форму и электронную плотность (которая связана с их массовой плотностью).

Проведенная оценка показала, что в этом случае размер микропор при максимальной деформации составляет примерно 110-120 нм (Al) и 60-70 нм (сплав), концентрация – 10^{11} - 10^{12} см⁻³ и объемная доля 0,1-0,5%. При этом характерное расстояние между такими микропорами оказалось близким к размеру зерна в исследуемых материалах – 400 нм (Al), 200-250 нм (сплав). В процессе деформации происходит некоторое (на 15-20%) укрупнение микропор.

Рассмотрим второй вариант происхождения возникающего малоуглового рассеяния – на границах микрозерен, которые в данной работе аппроксимировались сильно сплюснутыми эллипсоидами. В этом случае большая ось такого эллипсоида оказывается 120-130 нм (сплав) и 240-250 нм (Al). Как ясно из простейшей геометрической модели такой размер весьма близок к характерному размеру фасеты микрозерна (характерный размер фасеты равен примерно половине размера зерна). Отметим, что при такой интерпретации данных МРР, в процессе увеличения деформации происходит увеличение «толщины» границ примерно на 20%. Анализ изменения интенсивности рассеяния также свидетельствует о том, что, кроме этого, происходит уменьшение плотности самой границы.

Перейдем к рассмотрению данных о влиянии отжига на малоугловое рассеяние в диапазоне 1–3 угловых минут. Было обнаружено, что интенсивность рассеяния во всем

температурном интервале (80 - 300°C) падает; одновременно изменяются его угловые характеристики. Ход изменения характерного размера рассеивающих неоднородностей немонотонен. Для Al наблюдается заметный спад к 100°C, затем вблизи 200°C и некоторое увеличение при 300°C. Для сплава наблюдается качественно близкий ход изменения характерного размера от температуры отжига, но типичные температуры спадов оказались на 50-60°C выше.

В рамках двух предложенных интерпретаций природы рассеяния можно рассмотреть два варианта:

А) *Рассеяние от микронесплошностей.*

В процессе отжига происходит уменьшение размера, и, следовательно, объема пор. При малых температурах ($\approx 100^\circ\text{C}$) процесс происходит, по-видимому, с низкой энергией активизации, что может быть связано с влиянием внутренних напряжений на процесс залечивания. При повышенных температурах ($\approx 250^\circ\text{C}$) возможен процесс коалесценции пор (их слияние и укрупнение).

В) *Рассеяние от границ.*

При такой интерпретации изменение рассеяния при отжиге связано, очевидно, с уменьшением «толщины» границы и её плотности. Относительно быстрое уменьшение «толщин» границ при невысоких температурах отжига также можно связать с наличием внутренних напряжений. Определенную сложность вызывает объяснение продолжающегося уменьшения размера в диапазоне 100-250°C. Что касается области $T > 250^\circ\text{C}$, то вполне можно предположить, что наблюдаемое увеличение размера уже не связано с изменением в структуре границы (толщина, плотность), а обусловлено протеканием рекристаллизационных процессов (ростом зерна). Ниже мы вернемся к обсуждению этих вопросов

Кратко рассмотрим данные об изменении при отжиге MPP в области 10-35 угловых минут.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе отжига происходит сдвиг кривых рассеяния в область меньших углов, а также увеличение крутизны самых кривых. Такое поведение рассеяния однозначно можно связать с рассеянием на слабо-разориентированных структурах [1]. Отсюда следует, что в деформированном образце Al формируется субструктура с относительно небольшими разворотами, которые составляют величину 30-35 угловых минут. В процессе отжига происходит уменьшение этих разориентаций до 15-20' (300°C) (отметим, что возможности метода не позволяют изучать структуру с большими разориентировками).

В работе было проведено также предварительное исследование процесса микро-разрушения образцов алюминия. Исследовались образцы в виде двойной лопатки, которые подвергались растяжению либо в режиме деформации с постоянной скоростью, либо в условиях ползучести при комнатной температуре. Разрывная прочность σ_p и деформация ϵ_p оказались 160 МПа и 6-7%, соответственно. Образцы разрушались косым сколом ($\approx 45^\circ$) со слабо выраженной шейкой.

В работе было проведено измерение микротвердости исходных и растянутых образцов, поверхности которых предварительно тщательно полировались. Среднее значение микротвердости исходных образцов $H_{\text{исх}} \approx 560$ МПа, а растянутых $H_{\text{деф}} \approx 500$ МПа, т.е. микротвердость растянутых образцов уменьшилась. Уменьшение микротвердости оказалось примерно пропорционально ϵ . Полученный результат дает основание предполагать, что в процессе растяжения в материале образуются микротрещины, снижающие микротвердость материала. Для проверки этого предположения были проведены исследования микро-разрушения микроскопическими и рентгеновскими методами.

В первую очередь, анализировалось различие в характере MPP от исходных и деформированных образцов в области сверхмалых углов. Оказалось, что в растянутых

образцах микрокристаллического Al возникает дополнительное рассеяние на очень малых углах ($\approx 1'$ для MoK α излучения). Обработка разностной кривой показала, что это рассеяние соответствует рассеянию от неоднородностей с размерами 3000Å. Отметим, что в данном эксперименте определялась величина, пропорциональная длине неоднородностей в направлении, перпендикулярном оси растяжения. Предварительный анализ других данных МРР позволяет предполагать, что рассеивающие неоднородности имеют вытянутую форму и, по-видимому, определенную ориентацию. Более детальные исследования МРР смогут уточнить размеры, форму, ориентацию и концентрацию этих неоднородностей.

Проведенные микроскопические исследования в целом подтвердили данные МРР.

Как уже отмечалось, исходные образцы подвергались высококачественной полировке, что позволяло выявлять на поверхности растянутого образца тонкие трещины, ориентированные перпендикулярно к оси нагружения и, частично, под 45° к ней. Характерные длины трещин – от долей до нескольких микрометров. В области шейки число трещин выше, наблюдаются и более крупные – слившиеся трещины. Полученный результат хорошо согласуется с результатами измерения микротвердости, а также МРР измерений. Последнее подтверждает вывод о том, что в растянутом микрокристаллическом Al образуются микротрещины, которые и обуславливают уменьшение микротвердости.

Обсуждение

Полученные данные по МРР позволяют проанализировать две интерпретации рассеяния на сверхмалых углах: рассеяния на микропорах и на сетке границ микрозерен. На сегодняшний день затруднительно сделать окончательный вывод о его природе, если не привлекать дополнительные данные.

Анализ литературных данных показывает, что, исходя из самой природы РКУ-прессования, а также из электронномикроскопических исследований проведенных рядом авторов, трудно ожидать столь значительной микропористости образцов (0,1–1%). В связи с этим, «зернограничная» интерпретация кажется предпочтительной. Эта интерпретация открывает возможность получения дополнительной информации о неравновесных границах зерен и их поведении при отжиге. В первую очередь, это относится к низкотемпературному отжигу (Al, $\leq 100^\circ\text{C}$). Тем не менее, ситуация, которая возникает при $T > 100^\circ\text{C}$, позволяет предположить, что некоторый вклад в рассеяние могут вносить и микропоры. Их природа не обязательно должна иметь «деформационный» характер, т.е. быть результатом образования и развития микротрещин вследствие локализации сдвиговой или ротационной деформации. Вполне возможен и вариант образования микронесплошностей из-за коагуляции неравновесных вакансий, в том числе, и при отжиге. В пользу этого говорит также и то, что попытка свести все рассеяния на «зернограничное» приводит к явно завышенной толщине неравновесных границ (2,5–3 нм) даже при предполагаемом их разуплотнении $\sim 5\%$. Помимо этого, как уже отмечалось, «поровая» модель лучше объясняет изменение рассеяния при $T > 100^\circ\text{C}$.

Полученные данные и их анализ свидетельствуют о том, что изучение рентгеновского рассеяния в области сверхмалых углов позволяет получить новую информацию о свободном объеме, образующемся при РКУ - деформации в микрокристаллических металлах и сплавах. Вопрос о природе этого свободного объема (микропоры или области границ зерен с пониженной плотностью) требует дальнейших исследований. Метод МРР в области сверхмалых углов полезен также при изучении закономерностей кинетики разрушения микрокристаллических металлических материалов при различных режимах их нагружения.

Что касается рассеяния на относительно больших углах, которое мы приписываем рассеянию на слабоориентированных субструктурах (ДБО), такая интерпретация кажется вполне обоснованной. Действительно такие субструктуры наблюдались в [6]. Отметим также, что для микрокристаллической меди [7] помимо границ зерен с высокой разориентации, было обнаружено 15-20% малоугловых границ, чего вполне достаточно для возникновения наблюдаемого рассеяния.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (проект N04-02-17627).

Список литературы

1. В.И.Бетехтин, А.И.Слудкер. Изучение разориентации блоков методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. ФТТ. 4, 2, 136 (1962)
2. В.Н.Чувильдеев. Неравновесные границы зерен в металлах теория и приложения М. Физматлит, 2004.
3. Д.И.Свергун, Л.А.Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М. (1986). 198 с.
4. A. Guinier, G. Fournet. Small Angle Scattering of X-rays, J. Wiley. N. Y. (1955), 258 p.
5. В.И.Бетехтин, А.Г.Кадомцев. Эволюция микроскопических трещин и пор в нагруженных твердых телах. ФТТ. (2005). В печати.
6. М.М.Мышляев, В.В.Шпейзман, М.М.Камалов. Стадийность деформации микрокристаллического алюминий-литиевого сплава в условиях сверхпластичности. ФТТ, 2001, том. 43, вып. 11
7. В.И.Копылов, И.М.Макаров, Е.В.Нестерова, В.В.Рыбин. Кристаллографический анализ субмикрокристаллической структуры, полученной РКУ-прессованием высокочистой меди. Вопросы материаловедения. 1 (29), 2002.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА

Мовчан А. А.¹⁾, Ньюнт Со²⁾, Казарина С. А.¹⁾

¹⁾ *Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия,
movchan47@mail.ru*

²⁾ *Московский авиационный институт, Москва, Россия*

Для анализа термомеханического поведения сплавов с памятью формы (СПФ) обычно используют термодинамические потенциалы, состоящие из аддитивной и неаддитивной частей [1-3] и др. Первая получается как сумма потенциалов составляющих фаз с весами, равными их объемным долям. Вторая (так называемая «энергия взаимодействия фаз», «энергия смешивания», и т.п.) может быть условно разделена на слагаемое, связанное непосредственно с фазовым переходом и зависящее от параметра фазового состава, $\psi_1(q)$ и слагаемое, обусловленное развитием макроскопических фазовых деформаций $\psi_2(\epsilon_{ij}^{ph})$. В известных работах, как правило, основное внимание уделяется первому слагаемому, а второе игнорируется.

В данной работе предпринята попытка обосновать противоположную точку зрения, сводящуюся к тому, что для СПФ с широким гистерезисом можно, в первом при-