

Н. Н. Черенда В. И. Шиманский В. В. Углов

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано
Учебно-методическим объединением
по естественно-научному образованию
в качестве пособия для студентов
учреждений высшего образования, обучающихся
по специальностям «физика», «прикладная
физика», «фундаментальная физика»,
«ядерная физика и технологии»*

УДК 539.3/.6(075.8)+620.17(075.8)

ББК 30.121я73+30.3я73

Ч-46

Рецензенты:

кафедра микро- и нанoeлектроники
Белорусского государственного университета
информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой
доктор физико-математических наук, доцент *Д. Б. Мигас*);
член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси,
доктор физико-математических наук *В. М. Асташинский*

Черенда, Н. Н.

Ч-46 Механические свойства метастабильных материалов : пособие / Н. Н. Черенда, В. И. Шиманский, В. В. Углов. — Минск : БГУ, 2023. — 183 с.

ISBN 978-985-881-569-1.

Изложены основные аспекты современной теории механических свойств, проанализирована их зависимость от состава и структуры материала. Рассмотрены особенности механических свойств наноструктурированных и аморфных материалов, а также механические свойства поверхностных слоев с метастабильной структурой, синтезированной с помощью компрессионных плазменных потоков.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальностям «физика», «прикладная физика», «фундаментальная физика», «ядерная физика и технологии».

УДК 539.3/.6(075.8)+620.17(075.8)

ББК 30.121я73+30.3я73

ISBN 978-985-881-569-1

© Черенда Н. Н., Шиманский В. И.,
Углов В. В., 2023

© БГУ, 2023

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время все больше внимания исследователи и инженеры уделяют изучению материалов, находящихся в неравновесном состоянии, в частности наноструктурированных и аморфных твердых тел, обладающих комплексом физико-механических свойств. Данная область исследований является относительно новой, и в ней отсутствуют прочно устоявшиеся методологические подходы. В связи с этим авторы пособия обобщают имеющиеся экспериментальные и теоретические знания о структуре и механических свойствах метастабильных (неравновесных) материалов.

Издание состоит из девяти глав. В главах 1–4 рассмотрены вопросы кристаллического строения твердых тел, современная теория механических свойств, показана их зависимость от состава и структуры материала, описаны основные методы механических испытаний, их особенности, область применения и методики расчета механических характеристик. В главах 5–8 приведены особенности механических свойств наноструктурированных и аморфных материалов, а также тонких пленок. В главе 9 показаны механические свойства поверхностных слоев с метастабильной структурой, синтезированной с помощью компрессионных плазменных потоков, проанализированы основные механизмы изменения структуры и механических свойств после воздействия высокоэнергетических частиц и ее релаксации при последующем отжиге. Пособие содержит современные теоретические аспекты и экспериментальные данные о рассматриваемых явлениях в твердых телах.

Книга поможет студентам ознакомиться с устоявшимися и формирующимися представлениями о механических свойствах материалов с различной степенью упорядоченности кристаллической структуры, а также с современными подходами синтеза метастабильных материалов и целенаправленного изменения механических свойств. Пособие будет полезно как студентам, специализирующимся в области физики твердого тела и материаловедения, так и обучающимся по смежным направлениям, поскольку оно включает основные понятия и представления в описании структуры твердых тел и ее связи со свойствами.

1 КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

1.1. Кристаллическая решетка твердых тел

Большинство твердых тел имеют *кристаллическую структуру* — закономерное расположение структурных единиц (атомов, молекул, ионов) в пространстве. Эти частицы периодически повторяются через строгие промежутки. Твердые тела, которые обладают кристаллическим строением, называют *кристаллами*. В дальнейшем речь пойдет о структурных частицах твердого тела как об атомах, подразумевая любой из возможных типов.

Геометрической схемой, описывающей взаимное расположение атомов в кристалле, является пространственная, или кристаллическая, решетка. Она строится на трех некопланарных трансляциях (векторах), или *параметрах решетки*: a , b , c . Зная данные трансляции и положение одного атома в решетке, ее можно полностью восстановить во всех трех направлениях. Точки пересечения векторов, определяющих пространственную решетку, называются *узлами* решетки. Следует отметить, что узел может находиться как в центре масс атома решетки, так и в точке между атомами, т. е. не соответствовать никакому определенному атому.

Три элементарные трансляции решетки определяют элементарную ячейку кристалла. В 1848 г. О. Браве показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 решеток, отличающихся типом элементарных ячеек. Данные ячейки называются ячейками Браве.

Выбор элементарных трансляций может быть неоднозначен. Для этого необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла;

2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых (или равных) углов и равных ребер;

3) элементарная ячейка должна обладать минимальным объемом.

Следует иметь в виду, что руководствоваться вышеперечисленными правилами необходимо исключительно в приведенном порядке, т. е. первое правило самое строгое.

На рис. 1.1 представлено пространственное расположение атомов в плоской сетке (несколько вариантов выбора элементарной ячейки).

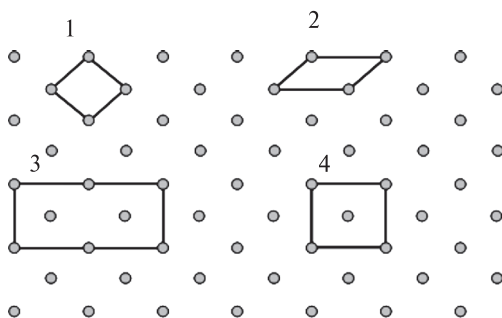


Рис. 1.1. Варианты выбора элементарной ячейки в плоской сетке

Ячейка 2 (наименьшая по площади) не соответствует симметрии сетки (нет ни одной плоскости симметрии), у нее нет прямых углов. Ячейка 1 соответствует симметрии сетки, у нее также нет прямых углов, поэтому эти ячейки нельзя выбрать в качестве элементарных. Ячейки 3 и 4 удовлетворяют симметрии сетки, имеют максимально возможное количество прямых углов, но ячейка 3 не удовлетворяет условию минимума площади. Таким образом, последовательно соблюдая все условия при выборе элементарной ячейки, необходимо остановиться на ячейке 4, хотя она и не является примитивной.

Для геометрического описания элементарных ячеек обычно выбирают кристаллографическую систему координат, в основном косоугольную, координатные оси которой совпадают с направлением векторов трансляции. На координатных осях выбирают расстояния между ближайшими атомами, называемые параметрами ячейки, или параметрами решетки. Помимо трех параметров ячейки, для полного описания ее формы необходимо также указать углы между координатными осями: угол α — между осями b и c , угол β — между осями a и c , угол γ — между осями a и b . Таким образом, шесть параметров — $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — полностью определяют форму элементарной ячейки.

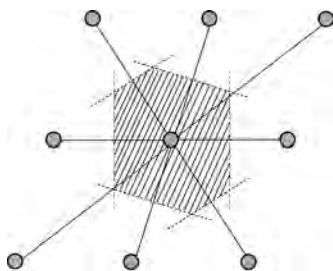


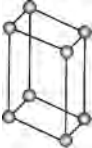
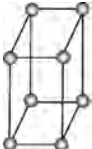
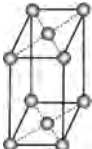
Рис. 1.2. Построение для выбора ячейки Вигнера – Зейтца

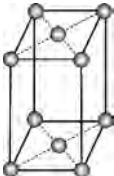
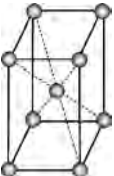
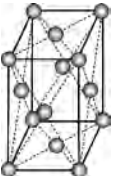
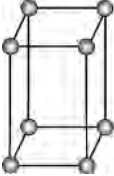
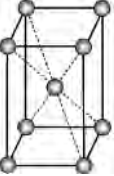
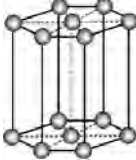
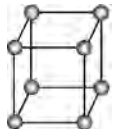
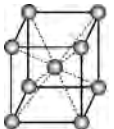
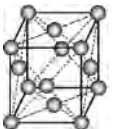
Существует несколько способов выбора примитивной ячейки. Рассмотрим для примера плоскую сетку. В качестве центра ячейки возьмем один из узлов и проведем векторы к ближайшим *эквивалентным* узлам решетки (рис. 1.2). Построим плоскости, проходящие через середины этих векторов и перпендикулярные к ним. Площадь (в трехмерном случае – объем), которую ограничат эти плоскости, и будет элементарной ячейкой – *ячейкой Вигнера – Зейтца*. Она играет важную роль в теории электронных свойств твердых тел.

В некоторых случаях удастся выбрать элементарную ячейку в виде примитивной, т. е. у которой узлы имеются только в вершинах параллелепипеда. Тем не менее более удобно выбирать сложные ячейки (непримитивные), так как они наилучшим образом отражают симметрию кристалла. В связи с этим по характеру взаимного расположения основных трансляций в элементарной ячейке все решетки Браве делятся на четыре типа: примитивные (P), базоцентрированные (A, B, C), объемноцентрированные (I), гранецентрированные (F) (табл. 1.1). В I -ячейках имеется дополнительный узел в центре, в F -ячейках – дополнительные узлы в середине каждой грани, в базоцентрированных ячейках – дополнительные узлы в центрах противоположных граней.

Таблица 1.1

Типы ячеек Браве

Сингония	Примитивная (P)	Базоцентрированная (A, B, C)	Объемноцентрированная (I)	Гранецентрированная (F)
Триклинная: $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклинная: $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$				

Сингония	Примитивная (P)	Базоцентри- рованная (A, B, C)	Объемно- центри- рованная (I)	Гранецентри- рованная (F)
Ромбическая: $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональная: $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональная: $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональная: $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Кубическая: $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Кубические ячейки являются самыми симметричными, в то время как триклинные — наименее симметричными. Как правило, в наиболее симметричные структуры кристаллизуются простые твердые тела, т. е. состоящие из одного типа атомов, например простые металлы. Соединения металлов и неметаллов (оксиды, карбиды или органические соединения и др.) являются менее симметричными.

Если выбраны три основные трансляции в кристалле, то положение любого атома в нем относительно выбранного может быть определено с помощью радиус-вектора

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad (1.1)$$

где m, n, p — произвольные целые числа.

Выполнение условия (1.1) для произвольных целых чисел связывается с основным свойством кристалла — наличием *дальнего порядка*, т. е. корреляции взаимного расположения атомов на любых расстояниях, которые намного превышают межатомные. Дальний порядок, или трансляционная симметрия, характерен не только для взаимного расположения атомов, но и для физических свойств кристалла. Две его точки, связанные между собой вектором трансляции (1.1), являются эквивалентными, их физические свойства одинаковы. Значит, некоторое свойство кристалла F одинаково в двух его точках, которые связаны вектором трансляции

$$F(\vec{r}) = F(\vec{r} + \vec{R}). \quad (1.2)$$

Характерные размеры атомов находятся в диапазоне от 0,046 (для наименьшего атома водорода) до 0,153 нм (для наибольшего атома урана), расстояние между атомами в твердых телах от 0,2 до 0,6 нм. Малый размер атомов и межатомных расстояний требует особых методов для экспериментального определения структуры твердых тел, т. е. типа элементарной ячейки и ее параметров. Основным методом в данном случае является дифракция рентгеновских лучей. Рентгеновский диапазон электромагнитных волн соответствует межатомному расстоянию, что позволяет рассматривать кристаллическую решетку для таких волн как дифракционную. При отражении рентгеновских лучей от двух параллельных атомных плоскостей в зависимости от расстояния между ними может происходить либо их усиление, либо погасание. Определив, при каких углах дифракции наблюдаются дифракционные максимумы, можно восстановить расстояние между плоскостями атомов по соотношению Вульфа — Брэггов

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где d — расстояние между атомными плоскостями; θ — угол дифракции (угол, на котором появляются дифракционные максимумы); n — порядок отражения; λ — длина волны излучения.

Кроме кристаллических веществ, в природе встречаются аморфные тела, в которых отсутствует дальний порядок. Определенная корреляция взаимного расположения атомов наблюдается только у смежных частиц

на расстояниях, сравнимых с межатомными. При увеличении расстояний всякая корреляция исчезает (рис. 1.3). В этом случае говорят, что аморфные тела характеризуются ближним порядком и выражение (1.1) справедливо только для небольших целых чисел.

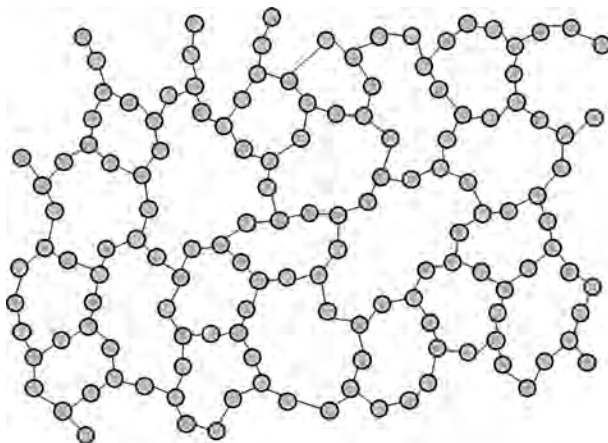


Рис. 1.3. Структура аморфного состояния вещества

Кристаллы характеризуются химическим составом и структурой. Первый описывает химические элементы и их соотношения в кристаллах, а структура подразумевает взаимное пространственное расположение атомов. Многие структурные состояния твердых тел можно классифицировать исходя из кристаллического и аморфного состояния. Соединения с одним и тем же химическим составом могут существовать в обоих состояниях. Например, оксид кремния SiO_2 существует в своей кристаллической форме как кварц и в разупорядоченной форме – как обычное стекло, которое состоит из идентичных элементов SiO_2 , хаотично расположенных относительно друг друга.

Самым эффективным образом дальний или ближний порядок проявляется в дифракции. Если, например, пучок частиц (фотонов, электронов, нейтронов и т. д.) направить на образец, то при взаимодействии с его атомами частицы отклоняются от первоначальных траекторий, т. е. рассеиваются. В случае аморфного вещества число частиц, рассеянных в определенном направлении, непрерывно изменяется в зависимости от угла отклонения. Полученная дифракционная картина состоит из центрального пятна, соответствующего недифрагированным частицам, вокруг него расположено несколько колец, соответствующих средним

межатомным расстояниям, наиболее часто встречающимся в данном веществе. В случае кристаллического строения вещества периодичность атомных позиций приводит к тому, что в некоторых выделенных направлениях, характерных для геометрии кристалла, происходит усиление (или ослабление) рассеянных волн вследствие интерференции. Результатом дифракции является система упорядоченно расположенных точек, которые характеризуют периодичность и симметрию кристалла.

Общая симметрия дифракционной картины кристалла указывает на геометрическую форму элементарных ячеек, из которых он построен. Геометрические ограничения на размер элементарной ячейки отсутствуют, в некоторых органических соединениях она может достигать нескольких десятков нанометров, однако на форму ячеек накладываются строгие ограничения, связанные с симметрией. Поскольку кристалл строится трансляцией элементарной ячейки в трех некомпланарных направлениях, то эти ячейки должны «заполнять» пространство без каких-либо промежутков. Лишь немногие трехмерные фигуры могут выполнить данное условие: это многогранники, обладающие осями симметрии второго порядка (вращение на угол $2\pi/2$), третьего (вращение на угол $2\pi/3$), четвертого (вращение на угол $2\pi/4$) и шестого порядка (вращение на угол $2\pi/6$). Другие вращательные симметрии недопустимы. В частности, ячейка кристаллической решетки ни при каких обстоятельствах не может быть многогранником с осью симметрии пятого порядка, т. е. ее нельзя совместить с самой собой поворотом на угол $2\pi/5$.

1.2. Кристаллографические обозначения направлений и плоскостей в кристаллах

Отличием кристаллических твердых тел от аморфных является выраженная анизотропия свойств, которая проявляется в их зависимости от направления. Какое-либо физическое свойство кристалла, например скорость распространения упругих волн, измеренное в одном направлении, будет отличаться от аналогичного свойства, измеренного в перпендикулярном направлении. Для анализа анизотропии свойств в кристаллах удобно пользоваться специальными обозначениями кристаллографических направлений, которые зависят исключительно от формы элементарной ячейки и не связаны с пространственной ориентацией всего кристалла.

Для определения символов некоторого направления в кристалле выбирают кристаллографическую систему координат, оси которой направле-

ны вдоль векторов трансляций. Если выбранное направление не проходит через начало координат, то его можно мысленно параллельно перенести таким образом, чтобы оно пересекало начало координат. Подобный параллельный перенос может быть сделан всегда, так как все параллельные направления в кристалле эквивалентны друг другу. При этом выбранное направление пересечет элементарную ячейку, построенную на векторах трансляции в точке с координатами ma, nb, pc , где a, b, c — величины элементарных трансляций. В этом случае кристаллографическое направление определяется величинами m, n, p , приведенными к целым числам. Символ направления записывается в квадратных скобках: $[mnp]$.

Допустим, некоторое кристаллографическое направление пересекает элементарную ячейку с параметрами a, b, c в точке с координатами $a/2, 3b/2$ и $c/2$. В данном случае $m = 1/2, n = 3/2, p = 1/2$. Приводя все к целым числам, получаем направление с символом $[131]$.

На рис. 1.4 представлены некоторые характерные кристаллографические направления для кубической элементарной ячейки.

Атомы, располагающиеся в узлах кристаллических ячеек, образуют плоскости, которые имеют определенный наклон по отношению к выбранной кристаллографической системе координат. Для обозначения семейства плоскостей, т. е. параллельных друг другу атомных плоскостей, также используют специальные символы. В целях их определения находят длины отрезков, которые от-

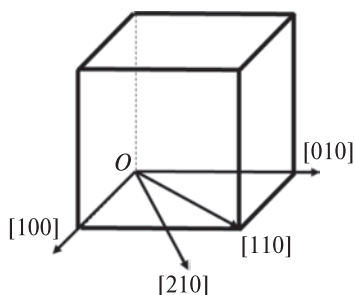


Рис. 1.4. Кристаллографические направления для кубической ячейки

секает данная плоскость на векторах элементарных трансляций. Если длины этих отрезков равны ma, nb и pc , то набор чисел m, n, p определяет наклон этой плоскости к осям координат. В кристаллографии принято характеризовать направление плоскости с помощью индексов Миллера — чисел, обратных величинам m, n и p и приведенных к целым значениям. Индексы Миллера h, k, l заключаются в круглые скобки (hkl) и относятся друг к другу как $h : k : l = 1/m : 1/n : 1/p$.

Например, некоторая плоскость отсекает на координатных осях отрезки длиной $4a, 3b, 2c$. Для получения индексов Миллера находим $m = 4, n = 3, p = 2$. После этого определяем отношение обратных чисел $1/m : 1/n : 1/p = 1/4 : 1/3 : 1/2$. Приводя все к целым числам, получаем индексы Миллера данной плоскости: (346) .

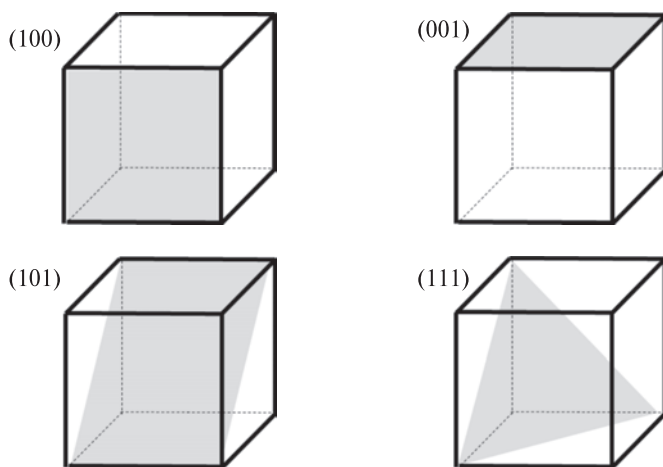


Рис. 1.5. Кристаллографические плоскости в кубической системе

На рис. 1.5 приведены некоторые характерные плоскости в кубической системе координат.

1.3. Дефекты кристаллического строения твердых тел

Модель кристалла в виде бесконечной кристаллической решетки — лишь математическая идеализация. В реальных условиях существуют различные отклонения от периодичности в расположении атомов. Под **дефектом кристаллического строения твердого тела** понимают любое отклонение расположения атомов от периодического. Во многих случаях дефекты оказывают существенное влияние на свойства твердых тел, а процессы пластической деформации, диффузии вообще не могли бы происходить при отсутствии дефектов у кристалла.

В основу классификации дефектов положено количество их пространственных измерений, намного превышающих межатомные расстояния. Согласно данному критерию выделяют следующие виды дефектов:

1) нульмерные (точечные). Не существует ни одного измерения, превышающего межатомное расстояние, с которым размер дефекта соизмерим во всех трех взаимно перпендикулярных направлениях. К точечным дефектам относят вакансии, межузельные атомы, примесные атомы внедрения и замещения;

2) одномерные (линейные). В одном направлении дефект имеет размеры намного больше межатомных, а в двух других он соизмерим с межатомным расстоянием. Наиболее распространенными линейными дефектами являются дислокации и дисклинации;

3) двумерные (поверхностные). В двух измерениях их размер превышает межатомные расстояния. К двумерным дефектам может быть отнесена свободная поверхность кристалла, на которой происходит обрыв периодического расположения атомов;

4) трехмерные (объемные). Во всех трех измерениях дефект превосходит межатомные расстояния. К числу трехмерных дефектов относят макропоры, включения, трещины и др.

Наиболее распространенными дефектами в кристаллах являются *точечные* (рис. 1.6). Вокруг любого из них происходит искажение кристаллической решетки, т. е. точечный дефект в первом приближении можно рассматривать как центр сжатия или разряжения в однородной упругой среде. Поскольку вакансии стремятся стянуть решетку вокруг себя, то ее следует рассматривать как центр всестороннего растяжения (решетка стремится вернуться в исходное состояние, растянуться). Межузельный атом — центр напряжения сжатия. Из теории упругости следует, что величина механических напряжений вокруг точечного дефекта (точечного источника) обратно пропорциональна расстоянию в третьей степени.

Точечные дефекты, в частности вакансии, могут появляться в кристаллах за счет тепловых процессов (механизм образования вакансий по Шоттки). В этом случае атом поверхностного слоя приобретает избыток энергии от соседних атомов и испаряется из кристалла или переходит в адсорбированный слой: это проще, так как обрываются не все связи. Через некоторое время на место ушедшего атома поверхностного слоя переходит атом из более глубокого. В результате образуется вакансия, движущаяся в глубь кристалла, который как бы растворяет пустоту. Следовательно, источником тепловых вакансий являются свободные поверхности кристалла.

Другим механизмом, приводящим к появлению точечных дефектов, выступает облучение кристалла высокоэнергетическими заряженными частицами (механизм образования точечных дефектов по Френкелю). Высокоэнергетические частицы при облучении кристалла выбивают атомы из узлов решетки, в результате чего образуется френкелевская пара — межузельный атом и вакансия. По механизму Френкеля могут образовываться и тепловые дефекты, но для этого необходимы более высокие флуктуации энергии.

Примесные атомы могут появляться в результате ионной имплантации или других технологических процессов.

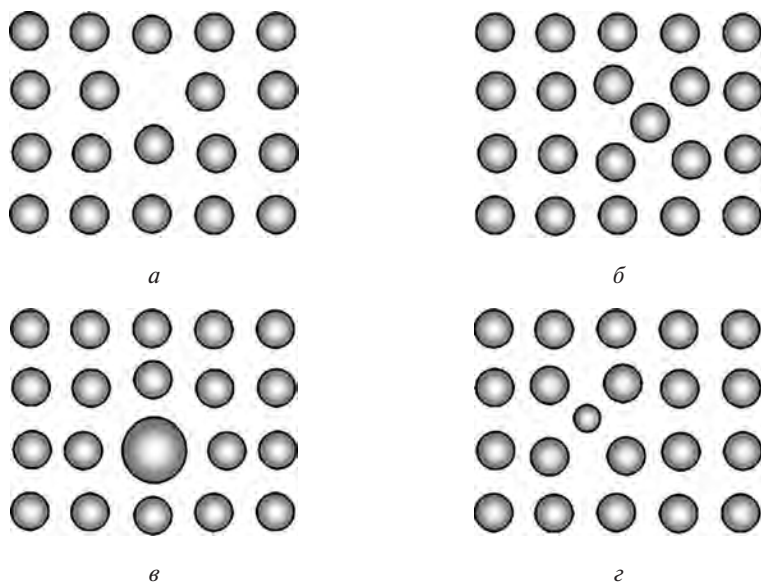


Рис. 1.6. Типы точечных дефектов:

a — вакансия; *б* — межузельный атом; *в* — примесный атом замещения;
г — примесный атом внедрения

При нормальных условиях, находясь в термодинамическом равновесии, любой кристалл содержит определенное количество точечных дефектов.

На образование любого дефекта тратится дополнительная энергия, а наличие дефектов в решетке повышает ее. Энергия образования вакансий составляет около 1 эВ, для межузельного атома — около 3–4 эВ. Кристалл должен содержать некоторое количество дефектов, несмотря на увеличение энергии кристалла с повышением их концентрации. Рассмотрим равновесную концентрацию тепловых вакансий.

Равновесное состояние кристалла при определенной температуре характеризуется минимумом свободной энергии Гельмгольца:

$$F = U - TS,$$

где U — внутренняя энергия кристалла; T — температура; S — энтропия.

Поскольку на образование одной вакансии затрачивается работа, то увеличение их концентрации ведет к росту внутренней энергии всего кристалла. Однако одновременно с этим увеличивается энтропия всей системы, что обуславливает повышение связанной энергии TS . Их баланс и определяет равновесную концентрацию вакансий.

При введении n вакансий в кристалл свободная энергия изменится на величину

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS),$$

а если температуру принимать как постоянную величину, то

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Допустим, число вакансий не очень велико, они практически не взаимодействуют друг с другом и энергия их образования не зависит от их количества. Тогда изменение внутренней энергии может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta U = nE_0,$$

где E_0 — энергия образования одной вакансии.

При введении в кристалл вакансий происходит также увеличение его энтропии, которая состоит из колебательной и конфигурационной частей.

Энтропия системы — это функция вероятности ее состояния: $S = k \ln W$, где W — число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние. Точечные дефекты сильно увеличивают конфигурационную энтропию. Если в кристалле имеется N одинаковых атомов, то для него характерна только одна конфигурация (атомы поменять местами, то ничего не изменится, так как они неразличимы). Заменяя всего лишь один атом на вакансию, число возможных микросостояний увеличим с 1 до N (вакансия может находиться в любом положении).

При увеличении числа вакансий резко возрастает число возможных способов их размещения в решетке. При наличии N узлов и n вакансий число микросостояний W равно $N!/(N-n)!n!$. Тогда изменение конфигурационной энтропии (или энтропии смешения) может быть записано в виде

$$\Delta S_{\text{см}} = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

Вблизи точечных дефектов частота колебаний атомов изменяется: становится ниже. В результате увеличивается число вероятных микросостояний и энтропия дополнительно возрастает. Пусть при образовании одной вакансии колебательная энтропия составляет S_0 , тогда при образовании n вакансий увеличение колебательной энтропии составит nS_0 .

Общее увеличение энтропии составит

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + nS_0.$$

Изменение свободной энергии

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nE_0 - T \left(k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + nS_0 \right).$$

Принимая во внимание, что количество атомов в кристаллической решетке, как и число вакансий, достаточно велико, можно воспользоваться приближенной формулой Стирлинга $\ln x! \approx x \ln x - x$. С учетом этого изменение свободной энергии можно переписать в следующем виде:

$$\Delta F = nE_0 - kT \left(N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) - n \ln n + n + n \frac{S_0}{k} \right),$$

а после преобразования:

$$\Delta F = nE_0 - kT \left(N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + n \frac{S_0}{k} \right).$$

Для нахождения равновесной концентрации вакансий, находящихся в тепловом равновесии с кристаллом при данной температуре, необходимо выполнение условия

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n} = 0.$$

После нахождения соответствующей производной, приравняв ее к нулю, находим

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(\frac{S_0}{k}\right) \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right).$$

Если считать $N \gg n$ и пренебречь множителем с колебательной энтропией, что справедливо для большинства металлов, то равновесная концентрация вакансий C_V при температуре T может быть оценена по следующему соотношению:

$$C_V = \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right),$$

где k — постоянная Больцмана.

Аналогичные рассуждения справедливы и для межузельных атомов с той лишь разницей, что они обладают другой энергией активации.

Например, для меди энергия образования вакансий равна 1,1 эВ. Соответствующие равновесные концентрации вакансий для различных температур представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Равновесные концентрации вакансий для меди
при различных температурах, К**

T	300	700	1100	1350
C_V	10^{-19}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-4}

Образовавшиеся дефекты в кристаллах не являются «замороженными», а постоянно мигрируют по всему объему кристалла за счет тепловых колебаний. При случайных сближениях двух вакансий они могут объединяться в комплексы — дивакансии, тривакансии и т. д. При этом уменьшается их суммарная «поверхность» и такая структура становится более устойчивой.

Концентрация вакансий в кристаллах может существенно отличаться от равновесного значения вследствие таких процессов, как закалка или термический отжиг. Под закалкой понимается резкое понижение температуры твердого тела. Как было показано выше, с понижением температуры равновесная концентрация вакансий уменьшается по экспоненциальному закону. Следовательно, при резком снижении температуры твердого тела процесс диффузионного выравнивания концентрации вакансий пройти не успевает, поэтому и фиксируется их избыточная концентрация, характерная для температуры, с которой начиналась закалка. В этом случае кристалл пересыщается вакансиями. Термический отжиг можно рассматривать как обратный процесс, с помощью которого пытаются избавиться от избыточной концентрации вакансий. Материал, в котором она существует, выдерживается при достаточно высокой температуре в течение длительного времени. За счет увеличения миграционной способности вакансии исчезают на различных стоках — свободной поверхности кристалла, границе зерен, межфазной границе, и в результате концентрация вакансий падает. Таким образом, при температурном воздействии на твердое тело можно контролировать концентрацию точечных дефектов в нем.

Примером дефектов, которые в одном из пространственных измерений имеют размеры существенно больше межатомных расстояний, т. е. *одномерных (линейных) дефектов*, служат дислокации. Схематическое изображение дислокации показано на рис. 1.7. Если в кристалл «вставлена» дополнительная неполная атомная плоскость AB , называемая экстраплоскостью, то кристаллическая решетка становится искаженной вблизи края экстраплоскости, т. е. точки B , а во всех остальных частях идеальная структура кристалла не нарушается. Под дислокацией понимается край экстраплоскости, который распространяется по

всему кристаллу, нигде не обрываясь, и имеет выходы на его поверхности. Дислокация — это узкая цилиндрическая область, локализованная вблизи края экстраплоскости.

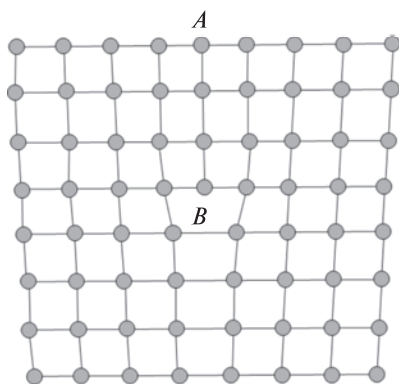


Рис. 1.7. Схематическое изображение дислокации в кристаллической решетке

Стоит отметить, что получить кристалл, абсолютно лишенный дислокаций, как и в случае с точечными дефектами, невозможно. Для количественной характеристики числа дислокаций в кристалле вводят понятие плотности, т. е. число их выходов на единицу площади, измеряемой в см^{-2} . Наиболее идеальные кристаллы обладают плотностью дислокаций $10^4\text{--}10^6 \text{ см}^{-2}$, а сильно деформированные — $10^{12}\text{--}10^{13} \text{ см}^{-2}$. Именно наличием дислокаций в кристаллах объясняется процесс их пластической деформации.

Двумерные (поверхностные) дефекты представляют собой области нарушения периодичности структуры кристалла, которые соизмеримы с межатомными расстояниями только в одном направлении. Свободная поверхность любого кристалла является границей, отделяющей область самого кристалла, в которой проявляется трансляционная симметрия, от области, где она отсутствует. Следовательно, при переходе через свободную границу нарушается условие бесконечной периодичности пространственного расположения атомов. К числу поверхностных дефектов относят границы зерен и субзерен в поликристаллах. Каждое зерно представляет собой идеальный кристалл, отделенный относительно тонкой, толщиной в несколько межатомных расстояний, границей. При случайной ориентации двух соседних зерен трансляционная симметрия, присущая одному из них, на другое не распространяется, поэтому имеет место нарушение периодичности на границе.

Особым типом дефектов являются *трехмерные (объемные) дефекты*, которые во всех измерениях намного превосходят межатомные расстояния. Как правило, к числу таких дефектов относятся микро- и макротрещины, поры, включения вторых фаз. Их возникновение обусловлено особенностями подготовки и обработки кристалла. Сами дефекты могут наблюдаться в оптическом микроскопе или невооруженным глазом.

1.4. Формирование твердой фазы из неупорядоченной фазы.

Монокристаллы и поликристаллы

Равновесие той или иной фазы, например твердой или жидкой, при фиксированных значениях критической температуры (T_m) и давления определяется минимумом энергии Гиббса (G). На рис. 1.8 схематически представлена зависимость энергии Гиббса от температуры для жидкой (G_L) и соответствующей твердой (G_S) фаз. Если температура выше T_m , то $G_L < G_S$, следовательно, устойчивой является жидкая фаза. Если температура ниже T_m , то $G_L > G_S$, стабильной становится твердая фаза. При понижении температуры T_m происходит фазовый переход — кристаллизация, при повышении — плавление.

Рассмотрим механизм гомогенной кристаллизации жидкости и образование твердой фазы из расплава, который представляет собой жидкое состояние без включений вторых твердых фаз и не учитывая влияние стенок сосуда, в котором происходит кристаллизация. В жидком состоянии атомы вещества располагаются хаотично и совершают беспорядочные движения (перескоки) из одного положения в другое. В определенный момент времени может оказаться, что в локальной области в жидкости и в твердой фазе этого же вещества расположение атомов одинаково. Данная локальная область называется *зародышем кристаллизации*. Если его увеличение за счет присоединения атомов из жидкости будет способствовать снижению энергии системы, то зародыш будет расти и жидкость постепенно перейдет в твердое состояние. Если же увеличение зародыша кристаллизации приведет к увеличению энергии, то такой процесс будет энергетически невыгодным и зародыш

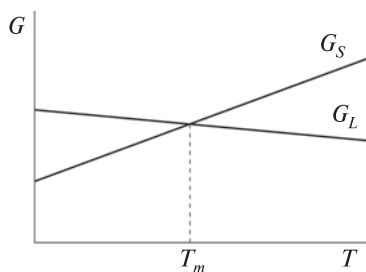


Рис. 1.8. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для твердой (G_S) и жидкой (G_L) фазы

дыш самопроизвольно распадется. Таким образом, кристаллизация расплава представляет собой двухэтапный процесс: образование зародыша кристаллизации и его последующий рост.

Если образование зародыша кристаллизации происходит случайно в объеме расплава, то такая кристаллизация называется гомогенной. Для ее реализации необходима достаточно высокая чистота расплава, что технически не всегда просто. Иначе присутствующие загрязнения в виде микрочастиц вторых фаз, находящихся в нерасплавленном состоянии, будут являться уже готовыми зародышами кристаллизации, которая называется гетерогенной.

Рассмотрим процесс гомогенной кристаллизации при некоторой фиксированной температуре T . Пусть в объеме расплава сформировался зародыш сферической формы радиусом r . Тогда увеличение размера зародыша за счет присоединения атомов из расплава на его поверхность будет приводить к изменению его свободной энергии:

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_V + 4\pi r^2 \gamma,$$

где ΔF_V — изменение свободной энергии единицы объема; γ — удельная свободная энергия межфазной границы.

Первое слагаемое в выражении представляет собой изменение свободной энергии за счет увеличения объема, а второе — за счет увеличения площади поверхности.

Для нахождения величины ΔF_V используем определение свободной энергии, тогда

$$\Delta F_V = \Delta U_V - T \Delta S_V, \quad (1.3)$$

где ΔU_V и ΔS_V — изменения внутренней энергии и энтропии единицы объема соответственно.

Выражение (1.3) записано для произвольной температуры. Его, в частности, можно записать и для температуры плавления T_m , учитывая, что изменение внутренней энергии в данном случае представляет собой скрытую теплоту фазового перехода (плавления или кристаллизации):

$$\Delta F_V = -\lambda - T_m \Delta S_V,$$

где λ — скрытая теплота фазового перехода.

Знак « $-$ » перед λ указывает на выделение теплоты из системы, что характерно именно для процесса кристаллизации. Однако при температуре T_m изменение свободной энергии равно нулю. Следовательно, получаем

$$\Delta S_V = -\frac{\lambda}{T_m}.$$

Отсюда

$$\Delta F_V = -\lambda + \frac{\lambda T}{T_m} = -\lambda \frac{T_m - T}{T_m},$$

тогда полное изменение свободной энергии

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \lambda \frac{T_m - T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma.$$

Из полученного выражения видно, что часть свободной энергии, связанная с формированием межфазной поверхности, всегда положительна. Знак объемной части свободной энергии зависит от соотношения температуры кристаллизации вещества и рассматриваемой температуры.

Схематически зависимость изменения свободной энергии от размера зародыша показана на рис. 1.9.

Из представленной зависимости видно, что имеется некоторый критический размер зародыша кристаллизации r_c , соответствующий максимуму изменения свободной энергии. Если в расплаве случайно сформировался зародыш, размер которого меньше критического, то его дальнейшее увеличение за счет присоединения соседних атомов на поверхность вызовет увеличение свободной энергии. Следовательно, такому зародышу энергетически выгодно распасться. Если формируется зародыш большего размера, чем критический, то его рост будет приводить к снижению свободной энергии и ему энергетически выгодно увеличиваться в размере. Таким образом, формирование твердой фазы из расплава за счет роста зародыша кристаллизации возможно лишь в том случае, если его размер превосходит критическое значение.

Для нахождения критического радиуса зародыша кристаллизации используем условие максимума изменения свободной энергии:

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0,$$

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} = -4\pi r^2 \lambda \frac{T_m - T}{T_m} + 8\pi r \gamma.$$

Отсюда найдем критический радиус зародыша кристаллизации:

$$r_c = \frac{2\gamma T_m}{\lambda(T_m - T)}.$$

Анализируя полученное выражение, можно заметить: если температура рас-

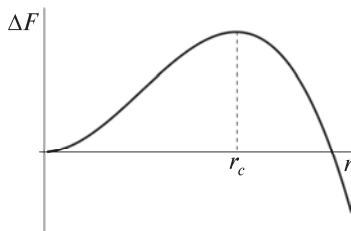


Рис. 1.9. Зависимость изменения свободной энергии Гельмгольца от размера зародыша кристаллизации

плава превышает температуру кристаллизации, то размер критического зародыша становится отрицательным, что является физически противоречивым, т. е. при такой температуре процесс кристаллизации невозможен. Если температура расплава в точности равна температуре кристаллизации T_m , то размер критического зародыша становится бесконечно большим, что также не может быть реализовано. Для начала кристаллизации расплава необходимо, чтобы температура была ниже температуры кристаллизации (хотя бы на небольшое значение). Данное явление называется переохлаждением расплава, наличие которого выступает необходимым условием начала кристаллизации.

В отличие от гомогенной, гетерогенная кристаллизация происходит в расплаве, в котором уже присутствуют готовые центры кристаллизации в виде нерастворившихся микрочастиц вторых фаз. Межфазные границы между жидким расплавом и этими частицами и служат поверхностями, на которых происходит рост новой фазы.

Если в объеме расплава сформировался единственный зародыш кристаллизации и весь кристалл вырастает из него, то он называется **монокристаллом**. Если в расплаве формируется множество зародышей, то отдельные маленькие монокристаллы растут из каждого до момента столкновения друг с другом. В общем случае такие маленькие монокристаллы, называемые зернами, располагаются хаотически относительно друг друга. Они называются **поликристаллами**. В обычных условиях они вырастают размером от 10 до 100 мкм.

Каждое зерно в поликристалле представляет собой совершенный кристалл, определенным образом ориентированный в пространстве. При переходе через границу зерна кристаллографическая ориентация меняется случайно, т. е. кристаллографическое направление $[hkl]$ в одном зерне повернуто относительно аналогичного направления в соседнем (рис. 1.10). Поскольку количество зерен в поликристалле достаточно велико, то все направления в нем равновероятно распределены и его свойства становятся изотропными.

Для наблюдения зеренной структуры обычно используют оптическую или электронную микроскопию (рис. 1.11). Зерна имеют различный контраст, что обусловлено неодинаковой поверхностной атомной плотностью каждого зерна, и, как следствие, коэффициент отражения излучения также различен.

Размер зерен в поликристаллическом материале можно контролировать путем изменения условий его охлаждения или добавления легирующих элементов. Высокая степень переохлаждения расплава приводит к резкому снижению критического радиуса зародыша, следовательно, вероятность их формирования возрастает. В этом случае образуется

большое количество центров кристаллизации и самих зерен, размер которых может существенно уменьшаться. Данное обстоятельство является одним из способов формирования объемных нанокристаллических твердых тел с размером зерен менее 100 нм.

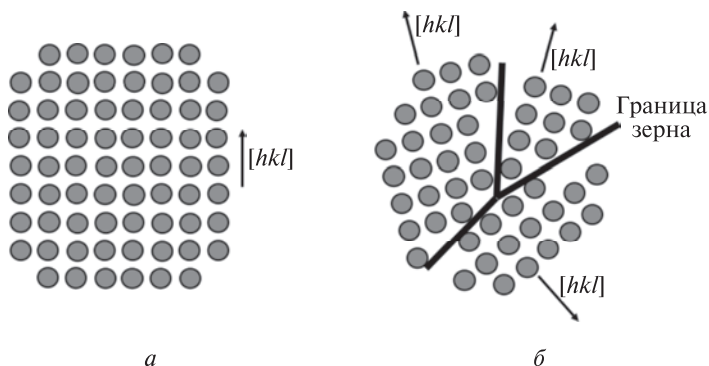


Рис. 1.10. Взаимная кристаллографическая ориентация в монокристалле (а) и в поликристалле (б)

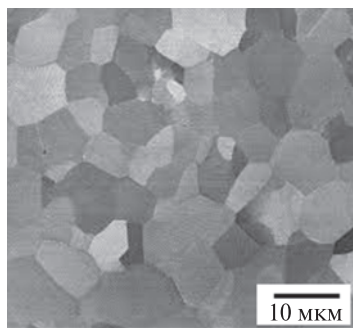


Рис. 1.11. Зеренная структура поликристалла

Классификация поликристаллов в зависимости от размеров зерен приведена в табл. 1.3. Следует отметить, что указанные размеры зерен носят условный характер.

При формировании твердой фазы из расплава или парогазовой фазы при высокой скорости охлаждения атомы не успевают перестроиться в упорядоченное состояние, и в твердом теле фиксируется структура, близкая к структуре неупорядоченной фазы. Данные твердые состояния относят к аморфным телам, структурными элементами которых являются

атомные кластеры размером до 2 нм. Подобные кластеры не обладают элементами симметрии всего кристалла, и координационное число, равное числу ближайших соседних атомов, отличается от соответствующего числа для монокристалла. Область размеров зерен от 2 до 5 нм представляет собой область несовершенных кристаллов, в которых размеры отдельных зерен сопоставимы с шириной межзеренной границы, и поэтому они обладают повышенной концентрацией внутренних дефектов, существенно влияющих на параметр решетки. Однако при таком размере зерен в них уже формируются все элементы симметрии кристалла.

Таблица 1.3

Классификация поликристаллов в зависимости от размеров зерен

Тип кристалла	Интервал масштабов размера зерен
Кластер, аморфное состояние	0,5–2 нм
Несовершенный кристалл	2–5 нм
Нанокристалл	5–50 нм
Субмикрокристалл	50–100 нм
Микрокристалл	0,1–1 мкм
Мелкозернистый поликристалл	1–10 мкм
Обычное зерно	10–100 мкм
Крупнозернистый поликристалл	0,1–1 мм

Традиционно область размеров зерен от 5 до 50 нм относится к области нанокристаллов, а весь поликристалл, составленный из таких зерен, называется нанокристаллом. Физические свойства поликристаллов, составленных из нанокристаллов, существенно зависят от их размеров и наличия межзеренных границ, объемная доля по-прежнему достаточно велика. При увеличении размеров зерна повышается доля кристаллического объема и снижается доля межзеренной границы, поэтому свойства постепенно перестают зависеть от размера зерна. В этом диапазоне выделяют субмикрокристаллы, микрокристаллы и мелкозернистые поликристаллы. Традиционные методы кристаллизации позволяют получать поликристаллы с размером зерна от 10 до 100 мкм, которые наиболее часто встречаются в промышленных материалах. Однако если поликристалл подвергнуть специальной термической обработке, не доводя до температуры плавления, либо пластической деформации, то размер зерна может увеличиться до 1 мм.

2 УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

2.1. Деформация кристаллов. Виды деформаций

В случае если кристалл подвержен действию некоторой внешней силы, нагреву или в нем присутствуют структурные дефекты, расстояния между атомами изменяются. В результате таких изменений относительного расположения атомов может меняться размер и форма всего кристалла, т. е. происходит *деформация кристалла*. Элементарная теория упругости позволяет связать внешние воздействия на кристалл и величину возникающих деформаций. Для построения теории упругости абстрагируемся от атомного строения вещества и представим его как сплошную среду, характеризующуюся непрерывным распределением плотности вещества.

Рассмотрим линейную цепочку равноудаленных друг от друга атомов (a — расстояние между атомами), в которой происходит смещение одного из них из положения равновесия на расстояние x . Это приводит к тому, что его потенциальная энергия взаимодействия с другими атомами изменяется на некоторую величину. Предполагая, что смещение x достаточно мало по сравнению с равновесным межатомным расстоянием, потенциальная энергия атома может быть разложена в ряд Тейлора по малому параметру следующим образом:

$$U(a+x) = U(a) + \left. \frac{dU}{dx} \right|_a x + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_a x^2 + \dots \quad (2.1)$$

Представленное здесь ограничение по степени x называется гармоническим приближением, в котором пренебрегаются слагаемые в разложении потенциальной энергии третьей степени и выше по малому

параметру x . Первое слагаемое в правой части полученного равенства (2.1) представляет собой некоторую постоянную величину, равную потенциальной энергии атома в положении равновесия. Второе слагаемое обращается в ноль, так как в точке равновесия потенциальная энергия принимает минимальное (экстремальное) значение, следовательно, производная в этой точке равна нулю. Зная потенциальную энергию атома, можно определить возвращающую силу, действующую на него:

$$F = -\frac{d}{dx}[U(a+x)] = -\frac{d}{dx}\left(U(a) + \frac{dU}{dx}\bigg|_a x + \frac{1}{2}\frac{d^2U}{dx^2}\bigg|_a x^2\right),$$

$$F = -\frac{d^2U}{dx^2}\bigg|_a x = -\beta x, \quad (2.2)$$

где β — силовая константа, определяющая «жесткость» связи атомов в цепочке.

Полученное выражение представляет собой закон Гука, устанавливающий прямую пропорциональность между смещением атома из положения равновесия и действующей на него возвращающей силы. Знак « $-$ » в законе Гука указывает на противоположные направления смещения атома и действующей на него силы.

Для практического использования закон Гука в формуле (2.2) малоприменим, так как весьма сложно экспериментально измерить смещение одного атома из положения равновесия и действующую на него силу. Обычно данный закон формулируется через понятия деформации и механического напряжения. Учитывая вышеописанное, под **деформацией** понимается любое изменение взаимного расположения атомов в кристаллической решетке. Сложно деформированное тело представляет собой сочетание более простых видов деформаций, к числу которых относятся деформации растяжения/сжатия и сдвига.

Деформация растяжения реализуется в случае, когда внешняя сила действует на кристалл вдоль одного направления и приводит к увеличению расстояния между атомами вдоль этого направления (рис. 2.1, а). Для количественного описания деформации растяжения используется величина абсолютной деформации, равная разности между конечным (после деформирования) и начальным (до деформирования) расстояниями между атомами. Рассматривая однородную деформацию, когда изменение межатомного расстояния является постоянным вдоль всего кристалла, можно говорить, что абсолютная деформация Δl определяется разностью между конечным (l_1) и начальным (l_0) линейными размерами кристалла:

$$\Delta l = l_1 - l_0.$$

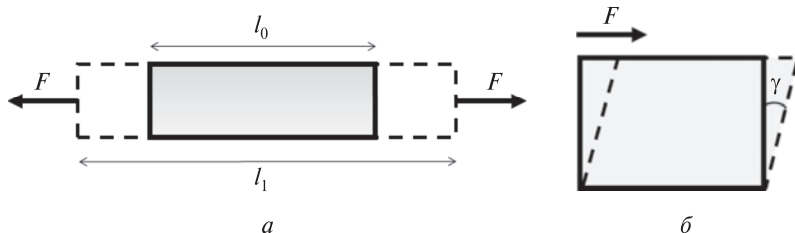


Рис. 2.1. Деформация растяжения (а) и сдвига (б)

Деформация сжатия представляет собой аналогичный растяжению вид, однако внешняя сила приводит к уменьшению расстояния между атомами или уменьшению линейных размеров кристалла.

Одна и та же абсолютная деформация может приводить к различным эффектам внутри твердого тела в зависимости от его начальных размеров. Отношение величины абсолютной деформации растяжения или сжатия к начальному линейному размеру кристалла называется относительной деформацией ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}.$$

Относительная деформация, как правило, выражается в процентах. В случае растяжения кристалла как относительная, так и абсолютная деформация считаются положительными, в случае сжатия — отрицательными.

Важным видом деформации кристалла является *деформация сдвига*. В отличие от растяжения и сжатия, когда внешняя сила действует перпендикулярно поверхности кристалла, при деформации сдвига сила ориентирована по касательной к поверхности (рис. 2.1, б). Аналогом относительной деформации для названного вида является тангенс угла между выделенным направлением в кристалле до и после деформации $\tan \gamma$.

Более сложные виды деформации, такие как *изгиб*, *кручение*, *всестороннее сжатие*, могут быть представлены суперпозицией более простых видов — деформацией растяжения/сжатия или сдвига.

Для описания произвольно деформированного твердого тела используют тензорное представление деформации в однородной трехмерной деформированной среде. Предположим, что точка O , с которой свяжем прямоугольную систему координат, сохранила свое положение в пространстве при деформации, а все остальные точки свое положение изменили. Пусть точка A , которая до деформации обладала координатами

натами (x_1, x_2, x_3) , переместилась в точку с координатами (x'_1, x'_2, x'_3) . Координаты этой точки будут связаны между собой следующими соотношениями:

$$x'_i = x_i + u_i, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (2.3)$$

Величины u_i называются компонентами вектора смещения точки A . Если рассматривать исключительно малые деформации, то компоненты вектора смещения зависят от начального положения точки:

$$u_1 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3,$$

$$u_2 = e_{21}x_1 + e_{22}x_2 + e_{23}x_3,$$

$$u_3 = e_{31}x_1 + e_{32}x_2 + e_{33}x_3.$$

Данные уравнения могут быть записаны в сокращенном тензорном виде

$$u_i = e_{ij}x_j, \quad (2.4)$$

где девять коэффициентов e_{ij} образуют тензор второго ранга, называемый тензором деформаций.

Для того чтобы выяснить физический смысл каждого компонента тензора деформаций, координаты точки A после деформации (2.3) запишем в виде

$$x'_i = x_i + e_{ij}x_j,$$

или в развернутом:

$$x_1 = (1 + e_{11})x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3,$$

$$x_2 = e_{21}x_1 + (1 + e_{22})x_2 + e_{23}x_3,$$

$$x_3 = e_{31}x_1 + e_{32}x_2 + (1 + e_{33})x_3.$$

Рассмотрим несколько частных случаев. Пусть точка A располагалась на оси X_1 с координатой x_1 , а при деформации переместилась вдоль этой же оси в положение с координатой x'_1 . Тогда $x'_1 = (1 + e_{11})x_1$, откуда

$$e_{11} = \frac{x'_1 - x_1}{x_1}.$$

Выражение, стоящее в числителе, представляет собой абсолютную деформацию растяжения (или сжатия) вдоль оси X_1 . Физический смысл всего компонента e_{11} в данном случае представляет собой относительную деформацию тела вдоль этой же оси. Аналогичный смысл имеют компоненты e_{22} и e_{33} : относительные деформации растяжения (или сжатия) вдоль осей X_2 и X_3 соответственно.

Смещение вдоль оси X_2 той же точки A , находящейся на оси X_1 , выражается следующим образом:

$$u_2 = e_{21}x_1,$$

$$e_{21} = \frac{u_2}{x_1} = \operatorname{tg} \theta.$$

Так, компонента тензора деформации e_{21} определяет поворот линейного элемента вдоль оси X_1 в сторону оси X_2 , причем поворот происходит вокруг третьей оси X_3 (рис. 2.2).

Деформация тела, являясь изменением координат точек внутри него, может происходить за счет как смещения атомов относительно друг друга, так и вращения тела как целого (см. рис. 2.2). Именно первая причина рассматривается в теории упругости в качестве деформации твердого тела. Для того чтобы отделить его вращение как целого от непосредственно внутренней деформации, тензор деформации e_{ij} рассматривают как сумму двух тензоров:

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij}.$$

Тензор ω_{ij} описывает вращение твердого тела как целого и определяется следующим образом:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}).$$

Тензор ω_{ij} антисимметричен и состоит только из диагональных элементов. Второй тензор ε_{ij} симметричен и описывает непосредственно деформацию твердого тела:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}).$$

Согласно уравнению (2.4) компоненты e_{ij} могут быть представлены как производные от вектора смещения по координатам точки:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}.$$

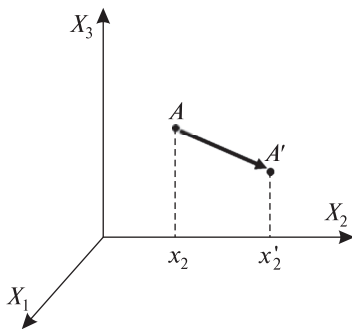


Рис. 2.2. Смещение точки в кристалле при деформации

В данном случае тензор деформации ε_{ij} может быть записан в следующем виде:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Таким образом, тензор деформации записывается в следующем виде:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix}.$$

В силу симметричности тензор деформации ε_{ij} имеет шесть независимых компонентов: три диагональных описывают деформацию растяжения (положительные значения компонент) или сжатия (отрицательные значения), а три недиагональных компонента — деформацию сдвига.

В случае растяжения относительные и абсолютные деформации считаются положительными, при сжатии — отрицательными. Одноосные деформации растяжения и сжатия могут быть представлены в тензорном виде:

$$(\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{одноосное растяжение вдоль оси } x),$$

$$(\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{одноосное растяжение вдоль оси } y),$$

$$(\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{одноосное растяжение вдоль оси } z).$$

Отдельным видом деформации твердого тела является всестороннее сжатие, когда твердое тело подвержено действию внешнего давления, равномерно распределенного по всей его поверхности. В этом

случае деформации тела по всем трем осям одинаковы и тензор деформации имеет вид

$$(\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \text{ (всестороннее сжатие).}$$

Деформации одноосного растяжения и сжатия, а также всестороннего сжатия реализуются под действием сил, направленных перпендикулярно поверхности твердого тела. В случае когда внешняя сила действует по касательной к поверхности, возникает деформация сдвига.

Рассмотрим одноосную деформацию стержня. Под действием приложенной растягивающей нагрузки стержень деформируется: увеличивается в длине и уменьшается в диаметре. Если длина стержня от исходной l_0 возрастает до l_n , то условная относительная деформация стержня ε определяется соотношением

$$\varepsilon = \frac{l_n - l_0}{l_0}.$$

Иногда целесообразно определять не условную, а истинную деформацию, т. е. учитывать непрерывное изменение размеров тела при деформации. Если, например, разбить процесс увеличения длины от l_0 до l_n на этапы l_1, l_2, l_3 и т. д., то удлинение на первом составит $(l_1 - l_0) / l_0$, на втором — $(l_2 - l_1) / l_1$ и т. д.

Таким образом, истинное удлинение будет определяться следующим соотношением:

$$e = \frac{l_1 - l_0}{l_0} + \frac{l_2 - l_1}{l_1} + \dots + \frac{l_n - l_{n-1}}{l_{n-1}}.$$

Уменьшая отрезки, на которых подсчитывается истинное удлинение, можно получить

$$e = \int_{l_0}^{l_n} \frac{dl}{l} = \ln \left(\frac{l_n}{l_0} \right).$$

Между значениями условной и истинной деформации можно записать простое соотношение:

$$e = \ln(1 + \varepsilon).$$

Истинная деформация, в отличие от условной, отражает физический смысл данного процесса, что можно показать на следующем примере. Если при растяжении длина стержня удвоилась или при сжатии сокра-

тилась вдвое, то деформации в этих двух случаях эквивалентны и отличаются только знаком. Посчитаем для описанных случаев условную и истинную деформации.

Для процесса растяжения

$$\varepsilon = \frac{2l-l}{l} = +1,$$

$$e = \ln\left(\frac{2l}{l}\right) = \ln 2 = +0,69.$$

Аналогично для процесса сжатия

$$\varepsilon = \frac{l/2-l}{l} = -0,5,$$

$$e = \ln\left(\frac{l/2}{l}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -0,69.$$

Указанный выше пример подтверждает, что при больших деформациях значения истинной и условной деформаций существенно различаются. При снижении деформации эти различия уменьшаются, и при деформациях меньше 10 % истинная и условная деформации практически совпадают.

Важным свойством истинных деформаций является их аддитивность, которая следует из аддитивности соответствующих определенных интегралов. Например, если разбить деформирования от l_0 до l_n на две стадии: от l_0 до l_k и от l_k до l_n , то при подсчете условной деформации окажется, что результирующая не равна сумме отдельных деформаций. Например:

$$\varepsilon_1 = \frac{l_k - l_0}{l_0},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{l_n - l_k}{l_k},$$

$$\varepsilon_{\text{рез}} = \frac{l_n - l_0}{l_0} \neq \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Если же подсчитать истинную деформацию, то такое несоответствие исчезает:

$$e_1 = \ln\left(\frac{l_k}{l_0}\right),$$

$$e_2 = \ln\left(\frac{l_n}{l_k}\right),$$

$$e_{\text{рез}} = \ln\left(\frac{l_n}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{l_n}{l_k}\right) + \ln\left(\frac{l_k}{l_0}\right) = e_1 + e_2.$$

2.2. Механическое напряжение.

Тензор напряжений

В недеформированном твердом теле расположение всех атомов соответствует состоянию его теплового равновесия, при этом все его части находятся в механическом равновесии друг с другом. Сказанное означает, что если выделить внутри тела какой-либо объем, то равнодействующая всех сил, действующих на этот объем со стороны других частей, равна нулю. При деформации расположение атомов меняется и тело выводится из состояния равновесия, в котором оно находилось первоначально. В результате в нем возникают силы, стремящиеся вернуть тело в прежнее состояние, — внутренние напряжения. Если тело не деформировано, то такие силы отсутствуют. Внутренние напряжения обуславливаются межатомными силами, т. е. силами, действующими между атомами в кристаллической решетке, которые обладают весьма малым радиусом действия; их влияние распространяется от создающих их частиц на расстояния порядка межатомных.

Выделим в теле произвольный объем и рассмотрим действующую на него результирующую силу $\vec{F}$, которая может быть представлена в виде объемного интеграла

$$\vec{F} = \iiint_V \vec{f} dV,$$

где $\vec{f}$ — сила, действующая на единицу объема тела.

Силы, с которыми действуют друг на друга различные части рассматриваемого объема, не могут привести к появлению отличной от нуля суммарной равнодействующей силы, так как они, в соответствии с законом равенства действия и противодействия, компенсируют друг друга. Значит, искомую полную силу можно рассматривать как сумму только тех сил, которые действуют на данный объем со стороны окружающих его частей тела. Они действуют на такой объем через его поверхность, так что результирующая сила может быть представлена как суперпозиция всех поверхностных сил.

Для любого объема тела каждая из трех компонент силы $\iiint_V f_i dV$,

которая является равнодействующей всех внутренних напряжений, может быть преобразована в интеграл по поверхности этого объема. Известно, что интеграл от скаляра по произвольному объему может быть преобразован в интеграл по поверхности в том случае, если этот скаляр служит дивергенцией некоторого вектора. При рассмотрении внутренних сил интеграл по объему находится не от скалярной величины, а от векторной (силы), поэтому вектор f_i должен выступать дивергенцией некоторого тензора второго ранга σ_{ij} , т. е. может быть записан в виде

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}.$$

Тогда результирующая сила, действующая на произвольный объем внутри кристалла, может быть записана в виде интеграла по замкнутой поверхности, охватывающей выбранный объем:

$$\iiint_V f_i dV = \iiint_V \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} dV = \oint_S \sigma_{ij} dS_j.$$

Тензор σ_{ij} называется **тензором напряжений**. Выражение $\sigma_{ij} dS_j$ представляет собой i -ю компоненту силы, действующей на элемент поверхности dS . Выбирая элементы поверхности в плоскостях xu , yz , xz , находим, что компонента тензора напряжений σ_{ij} представляет собой i -ю компоненту силы, действующей на единицу поверхности перпендикулярно оси x_k . Так, на единичную площадку, перпендикулярную

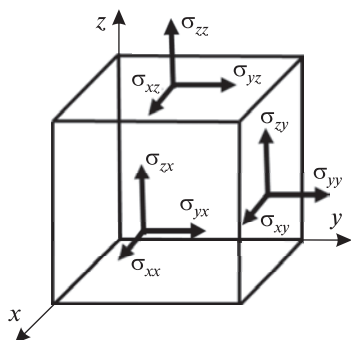


Рис. 2.3. Распределение нормальных и касательных напряжений

оси x , действует нормальная к ней сила σ_{xx} и тангенциальные (направленные вдоль осей y и z) силы σ_{yx} и σ_{zx} (рис. 2.3).

В равновесии силы внутренних напряжений должны взаимно компенсироваться в каждом элементе объема, т. е. необходимо выполнение равенства

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0,$$

или в развернутом виде (для одной компоненты)

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = 0.$$

Аналогично деформации напряженное состояние кристалла также можно описать с помощью тензора, компоненты которого определяют нормальные и касательные напряжения.

В процессе деформации величина площадки, на которой действуют напряжения, меняется. Если эти изменения не учитываются и напряжения рассчитываются как отношение нагрузки в данный момент к исходной площади сечения, то такие напряжения называют условными. Если же силу относят к величине фактического сечения в данный момент деформации, то получают истинные напряжения. Физический смысл имеют только последние, но на практике часто удобнее пользоваться условными напряжениями, что особенно справедливо при небольших деформациях, когда изменение площади сечения невелико.

2.3. Элементарный и обобщенный закон Гука для изотропных тел

Закон Гука устанавливает линейную связь между смещением одного атома из положения равновесия в кристаллической решетке и действующей на него возвращающей силы. Однако для практического использования этот закон часто формулируется через понятия деформации и напряжения. Для случая одноосной деформации закон Гука устанавливает линейную связь между нормальным напряжением и деформацией (растяжения или сжатия):

$$\sigma = E\varepsilon.$$

Коэффициент пропорциональности E называется модулем упругости, или модулем Юнга, и является постоянным для каждого материала. Единицей его измерения служит паскаль. Модуль Юнга характеризует интенсивность увеличения внутреннего напряжения с ростом величины удлинения кристалла. Величина модуля упругости не зависит от знака деформации и одинакова как при сжатии, так и при растяжении кристалла.

Для деформации сдвига закон Гука связывает касательное напряжение и относительную деформацию сдвига:

$$\tau = G\gamma,$$

где коэффициент пропорциональности G — модуль сдвига; его физический смысл аналогичен модулю Юнга, но относится только к деформации сдвига.

Когда внешняя сила действует одинаково на все стороны кристалла, сжимая его, говорят о деформации всестороннего сжатия, или гидростатическом сжатии. Закон Гука для такого вида деформации связывает действующее на кристалл внешнее давление и относительное изменение его объема:

$$P = -K \frac{\Delta V}{V_0}.$$

Коэффициент K — модуль всестороннего сжатия, а знак «—» показывает уменьшение относительного объема кристалла под действием внешнего давления.

Приведенные формы закона Гука носят название *элементарных законов Гука*, они устанавливают взаимосвязь между напряжением и деформацией в одном и том же направлении. Однако деформация может возникать и в направлениях, отличных от направлений действия внешней силы. Рассмотрим одноосное растяжение тонкого стержня. При этом происходит не только увеличение его длины, но и уменьшение диаметра, что свидетельствует о возникновении трехосного деформированного состояния при одноосном растяжении. Отношение поперечной относительной деформации кристалла к продольной относительной деформации называется коэффициентом Пуассона и выражается формулой

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}.$$

Поскольку в поперечном направлении размеры тела уменьшаются при продольном растяжении, то с учетом знака «—» величина коэффициента Пуассона является положительной. Данный коэффициент — безразмерная величина и зависит только от материала.

Используя введенное понятие коэффициента Пуассона, можно получить закон Гука в обобщенной форме. Для этого рассмотрим, каким образом можно достичь деформации твердого тела вдоль оси OX . Во-первых, такая деформация реализуется при одноосном растяжении вдоль этой же оси. Тогда согласно элементарному закону Гука

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx}. \quad (2.5)$$

Во-вторых, кристалл можно растягивать вдоль направления OY , и тогда, согласно определению коэффициента Пуассона, он будет деформироваться (сжиматься) в перпендикулярном направлении:

$$\varepsilon_{xx} = -\nu \varepsilon_{yy} = -\nu \frac{1}{E} \sigma_{yy}, \quad (2.6)$$

и аналогично для растяжения вдоль оси OZ :

$$\varepsilon_{xx} = -\nu \varepsilon_{zz} = -\nu \frac{1}{E} \sigma_{zz}. \quad (2.7)$$

Комбинируя выражения (2.5)–(2.7), получаем

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \quad (2.8)$$

и для двух других компонент:

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} \sigma_{yy} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{zz}), \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} \sigma_{zz} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}). \quad (2.10)$$

Для компонент касательных напряжений и деформаций сдвига соотношение остается в прежнем виде:

$$\begin{aligned} \tau_{xy} &= G \varepsilon_{xy}, \\ \tau_{xz} &= G \varepsilon_{xz}, \\ \tau_{zy} &= G \varepsilon_{zy}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Совокупность полученных выражений (2.8)–(2.11) называется **обобщенным законом Гука**.

Четыре величины – модуль Юнга (E), модуль сдвига (G), модуль всестороннего сжатия (K) и коэффициент Пуассона (ν) – полностью описывают упругие свойства любого изотропного твердого тела. Модули упругости связаны с величиной сил межатомного взаимодействия, которые зависят от расстояния между атомами, следовательно, сами модули упругости зависят от температуры. При увеличении температуры расстояние между атомами также увеличивается, что приводит к снижению силы их взаимодействия друг с другом, а следовательно, к снижению модулей упругости. Температурная зависимость модулей очень слаба, и при повышении температуры на 100 °С в среднем модуль упругости уменьшается на 2–4 %. В некоторых материалах при повышении температуры происходят полиморфные (в чистых металлах) или фазовые (в сплавах) превращения, рекристаллизация (укрупнение зерен). В таком случае модули упругости могут весьма сильно изменяться и превосходить собственное температурное изменение.

В табл. 2.1 приведены значения упругих постоянных некоторых металлов.

Таблица 2.1

Упругие постоянные металлов

Металл	E , ГПа	G , ГПа	K , ГПа	ν
Al	70	25	72	0,31
W	370	140	322	0,30
Fe	200	80	169	0,28
Au	80	28	172	0,4
Cu	120	42	136	0,38
Mo	320	120	270	0,31
Ni	210	75	185	0,35
Pb	15	7	42	0,45
Ti	110	42	105	0,33
Zn	120	37	59	0,33
Zr	90	33	83	0,35

Таблица 2.2

Связь между упругими постоянными

Известные параметры	K	E	G	ν
K, E	—	—	$\frac{3KE}{(9K - E)}$	$\frac{1}{2} - \frac{E}{6K}$
K, G	—	$\frac{9KE}{(3K + G)}$	—	$\frac{1}{2} \left(\frac{3K - 2G}{3K + 2G} \right)$
K, ν	—	$3K(1 - 2\nu)$	$\frac{3K}{2} \left(\frac{1 - 2\nu}{1 + \nu} \right)$	—
E, G	$\frac{E}{3(3G - E)}$	—	—	$\frac{E}{2G} - 1$
E, ν	$\frac{E}{3(1 - 2\nu)}$	—	$\frac{E}{2(1 + \nu)}$	—
G, ν	$\frac{3}{2}G \left(\frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \right)$	$2G(1 + \nu)$	—	—

Влияние легирования на модули Юнга также связано с изменением расстояний между атомами в кристаллической решетке и силами межатомного взаимодействия. Легирование может и увеличивать, и уменьшать модули упругости. Направление влияния легирования на их величину зависит от взаимного соотношения между силами связи атомов растворенного элемента и растворителя с одной стороны и силами межатомного взаимодействия в решетке растворителя — с другой. Если величина первых сил больше, то легирование будет приводить к повышению модулей упругости.

Кроме изменения сил межатомного взаимодействия в решетке основного компонента, при легировании могут происходить структурные изменения, которые также влияют на величину модулей упругости. Например, если в результате легирования сверх некоторого предела образуется вторая фаза, то значение модуля дополнительно изменяется по сравнению с однофазным твердым раствором. Если вторая фаза имеет более высокий модуль упругости, чем основа, то ее присутствие приводит к общему увеличению данного модуля гетерофазного сплава.

Упругие постоянные — модуль Юнга, модуль сдвига, модуль всестороннего сжатия и коэффициент Пуассона — не являются независимыми параметрами, а связаны друг с другом. Если известны хотя бы два из них, то можно рассчитать и все остальные согласно выражениям, приведенным в табл. 2.2.

2.4. Закон Гука для анизотропных кристаллов

Сформулированный выше закон Гука справедлив для изотропных тел, в которых любые произвольно выбранные направления эквивалентны. Достаточно большой поликристаллический образец металла, состоящий из множества хаотически ориентированных зерен, каждое из которых обладает определенной анизотропией, можно считать квазиизотропным. При деформации монокристаллического образца недостаточно знать две константы упругости, чтобы установить связь между напряжением и деформацией. В общем случае анизотропного тела закон Гука устанавливает прямую пропорциональность между каждым компонентом тензора деформации и шестью компонентами тензора напряжений:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}\varepsilon_{yy} + C_{13}\varepsilon_{zz} + C_{14}\varepsilon_{xy} + C_{15}\varepsilon_{yz} + C_{16}\varepsilon_{xz}, \\ \sigma_{yy} &= C_{21}\varepsilon_{xx} + C_{22}\varepsilon_{yy} + C_{23}\varepsilon_{zz} + C_{24}\varepsilon_{xy} + C_{25}\varepsilon_{yz} + C_{26}\varepsilon_{xz}, \\ \sigma_{zz} &= C_{31}\varepsilon_{xx} + C_{32}\varepsilon_{yy} + C_{33}\varepsilon_{zz} + C_{34}\varepsilon_{xy} + C_{35}\varepsilon_{yz} + C_{36}\varepsilon_{xz},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tau_{xy} &= C_{41}\varepsilon_{xx} + C_{42}\varepsilon_{yy} + C_{43}\varepsilon_{zz} + C_{44}\varepsilon_{xy} + C_{45}\varepsilon_{yz} + C_{46}\varepsilon_{xz}, \\
\tau_{yz} &= C_{51}\varepsilon_{xx} + C_{52}\varepsilon_{yy} + C_{53}\varepsilon_{zz} + C_{54}\varepsilon_{xy} + C_{55}\varepsilon_{yz} + C_{56}\varepsilon_{xz}, \\
\tau_{xz} &= C_{61}\varepsilon_{xx} + C_{62}\varepsilon_{yy} + C_{63}\varepsilon_{zz} + C_{64}\varepsilon_{xy} + C_{65}\varepsilon_{yz} + C_{66}\varepsilon_{xz}.
\end{aligned}$$

Здесь коэффициенты C_{ij} являются модулями упругости анизотропного тела.

Все коэффициенты C_{ij} представляют собой матрицу, состоящую из 36 компонент, которые являются симметричными, т. е. $C_{ij} = C_{ji}$, в результате чего число независимых модулей упругости сокращается до 21. Величины самих коэффициентов зависят от взаимной ориентации выбранных координатных осей и осей симметрии в кристаллической решетке. Если для кубической решетки расположить координатные оси вдоль направлений ребер элементарной кубической ячейки, то матрица упругих модулей существенно упрощается и для нее выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
C_{11} &= C_{22} = C_{33}, \\
C_{12} &= C_{23} = C_{31}, \\
C_{44} &= C_{55} = C_{66}.
\end{aligned}$$

Таким образом, для кубической решетки матрица упругих модулей может быть представлена в виде

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}.$$

Используя полученный тензор для упругих модулей кубического кристалла в выражении закона Гука для анизотропных тел, можно получить:

$$\begin{aligned}
\sigma_{xx} &= C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}), \\
\sigma_{yy} &= C_{11}\varepsilon_{yy} + C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}), \\
\sigma_{zz} &= C_{11}\varepsilon_{zz} + C_{12}(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}), \\
\tau_{xy} &= C_{44}\tau_{xy}, \\
\tau_{yz} &= C_{44}\tau_{yz}, \\
\tau_{xz} &= C_{44}\tau_{xz}.
\end{aligned}$$

После сопоставления с обобщенной формой закона Гука тензор упругих модулей для кубического кристалла можно переписать через упругие постоянные изотропного твердого тела:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} E & -\frac{E}{\nu} & -\frac{E}{\nu} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{E}{\nu} & E & -\frac{E}{\nu} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{E}{\nu} & -\frac{E}{\nu} & E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G \end{pmatrix}.$$

3 ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

3.1. Дислокационный механизм пластической деформации

Главная особенность твердого тела — его высокая прочность, т. е. способность сопротивляться деформации в условиях воздействия внешних сил. Прочность твердых тел во многих случаях оказывается особенно высокой, когда эти тела имеют кристаллическое строение — наиболее плотную и правильную упаковку атомов в пространстве. Еще одним важным свойством твердых тел, особенно металлов, является их высокая пластичность — способность тела претерпевать большую остаточную деформацию без разрушения. В сочетании с высокой прочностью это свойство делает металлы незаменимыми материалами для современной техники. Именно они способны поглощать большую механическую энергию при постепенном увеличении пластической деформации вплоть до разрушения.

Механическое поведение металлов и сплавов может быть представлено диаграммой, описывающей зависимость напряжений от величины деформации. При низких значениях приложенной внешней нагрузки деформация и напряжение связаны линейным и независимым от времени соотношением (2.2) — законом Гука. При снятии внешней нагрузки восстанавливается исходная форма образца, т. е. исчезает деформация, причем скорость ее исчезновения равна скорости звука в кристалле. Подобная область деформированного состояния называется упругой. Упругая область деформации простирается до величины предела упругости — напряжения, при котором еще выполняется закон Гука.

При постепенном увеличении приложенной внешней нагрузки может быть превышено значение предела упругости, и при разгрузке исходная форма образца не восстанавливается. Возникает остаточная деформа-

ция, которая при не очень высоких температурах практически не зависит от времени приложения нагрузки. Независящая от времени деформация, которая сохраняется после разгрузки, называется *пластической*.

Изменение формы кристалла при пластической деформации легко объяснить с помощью сдвигового процесса. Сдвиги происходят в определенных кристаллографических плоскостях по определенным кристаллографическим направлениям, которые в совокупности образуют систему скольжения. Скольжение в определенной системе начинается, когда касательное напряжение в этой плоскости достигает некоторой критической величины, называемой критическим скалывающим напряжением.

Исторически первой концепцией, описывающей сдвиг одной части кристалла по отношению к другой с возникновением остаточной деформации, являлось представление об одновременном смещении атомов одного слоя по отношению к атомам другого слоя под действием касательного напряжения τ . При этом приложенная сила должна быть достаточной, чтобы преодолеть взаимное притяжение между всеми граничными атомами из соседних слоев (рис. 3.1).

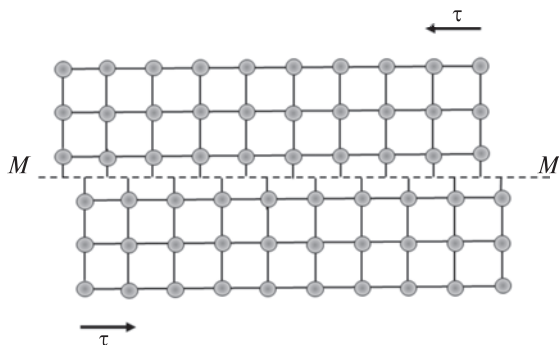


Рис. 3.1. Деформация сдвига в кристалле

В целях оценки величины скалывающего напряжения для данной модели скольжения рассмотрим две соседние атомные плоскости *A* и *B* с межплоскостным расстоянием *a*. При смещении плоскости *A* относительно плоскости *B* вдоль направления *b* каждый атом смещающейся плоскости периодически, после продвижения на величину *b*, попадает в равновесные положения, неотличимые от исходных. В положениях равновесия, соответствующих узлам кристаллической решетки, энергия атомов минимальная, а при смещении плоскости *A* на расстояние *b*/2 эта энергия достигает максимума (рис. 3.2). Используя полученные данные, можно построить зависимость силы, действующей

на атом в процессе сдвига, от величины смещения. В точках минимума и максимума потенциальной энергии взаимодействия действующая сила равна нулю. При смещении двух атомных плоскостей на величину $x < b/2$ сила межатомного взаимодействия мешает взаимному смещению двух атомных плоскостей. Однако при смещении $x > b/2$ эта сила начинает способствовать сдвигу и стремится переместить атомы в новое (соседнее) равновесное положение. При $x = b/2$ сила равна нулю.

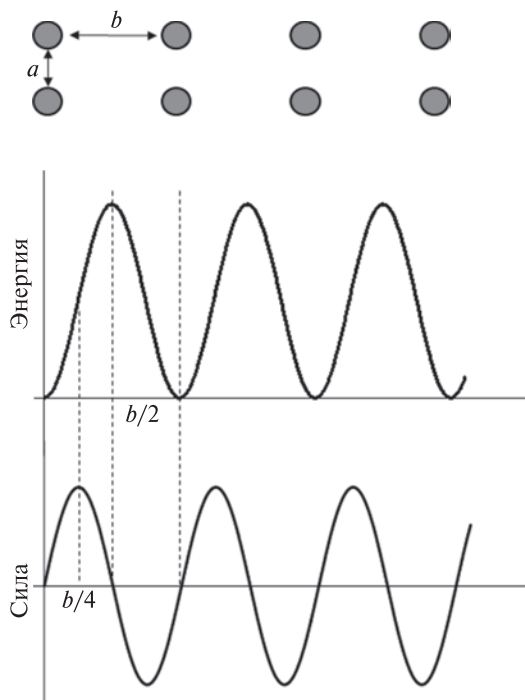


Рис. 3.2. Зависимость силы от энергии межатомного взаимодействия при смещении атомов в кристаллической решетке

В первом приближении можно принять, что напряжение, действующее между двумя атомными плоскостями при их относительном сдвиге, зависит от величины смещения по следующему периодическому закону:

$$\tau = k \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right), \quad (3.1)$$

где k — некоторая постоянная величина.

При смещении $x = b/4$ сила сдвига проходит через максимум, соответствующий искомому скалывающему напряжению. Постоянную величину k можно определить, рассматривая малые смещения, в области которых

$$\sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \approx \frac{2\pi x}{b}.$$

В данном случае зависимость касательного напряжения от смещения подчиняется закону Гука для деформации сдвига:

$$\tau = G\gamma,$$

где $\gamma = \frac{x}{a}$ — относительный сдвиг.

Следовательно, в области малых смещений

$$\tau = k \frac{2\pi x}{b} = G \frac{x}{a},$$

отсюда находим постоянную величину

$$k = \frac{Gb}{2\pi a}.$$

Подставляя это значение в формулу (3.1), получаем выражение для касательного напряжения

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi a} \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right).$$

Для определения критического скалывающего напряжения (τ_c) подставим $x = b/4$, соответствующее максимальной внешней силе:

$$\tau_c = \frac{Gb}{2\pi a}.$$

Учитывая, что для кристаллических твердых тел межплоскостное расстояние a по порядку величины равно межатомному расстоянию в направлении сдвига b , можно записать:

$$\tau_c = \frac{G}{2\pi}.$$

Таким образом, при одновременном смещении всех атомов одного слоя по отношению к другому необходимо приложить касательное напряжение, равное примерно $G/6$. Поскольку модуль сдвига большинства металлических монокристаллов имеет величину порядка 10^4 – 10^5 МПа,

теоретическое значение критического скалывающего напряжения для пластической деформации с одновременным смещением всех атомов одного слоя относительно другого должно быть равно 10^3 – 10^4 МПа, т. е. на 3–4 порядка выше экспериментально установленных значений. Следовательно, представление об одновременном смещении всех атомов одного слоя по отношению к атомам соседнего слоя кристалла противоречит очень низким экспериментальным значениям критического скалывающего напряжения.

С целью объяснить низкое значение критического скалывающего напряжения, допускают, что при сдвиге соседних межатомных слоев межатомные силы преодолеваются не одновременно. В каждый момент времени в смещении участвуют не все атомы, находящиеся по обе стороны от плоскости скольжения, а лишь их небольшая группа. Для описания данного механизма используется понятие о таком линейном дефекте кристаллического строения твердого тела, как дислокация.

Рассмотрим схему атомного механизма перемещения дислокации при сдвиге на одно межатомное расстояние (рис. 3.3). В исходном состоянии положение атомов обозначено светлыми кружками, а в конечном — темными. Чтобы дислокация из исходного положения 1 переместилась в соседнее, не нужно сдвигать всю верхнюю половину кристалла вдоль линии скольжения на одно межатомное расстояние. Достаточно, чтобы произошли следующие перемещения атомов: атом 1 — в положение 2, атом 3 — в положение 4, атом 5 — в положение 6 и т. д. (атомы с белых позиций перемещаются на темные). Аналогично смещаются атомы не только в плоскости рисунка, но и во всех атомных слоях, параллельных этой плоскости. Незначительные перемещения атомов в области дислокации на расстояния, меньше межатомных, приводят к перемещению дислокации на одно межатомное расстояние. При этом целая плоскость 7–17 разрывается на две части: нижняя объединяется с исходной экстраплоскостью в целую плоскость 8–6, а верхняя превращается в новую экстраплоскость 14–18. Описанное движение дислокации называется скольжением.

На рис. 3.4 показана дислокация внутри кристалла и ступенька на его правой боковой грани, образовавшаяся в результате сдвига справа налево верхней части кристалла относительно нижней. Зафиксирован момент, когда перемещение еще не произошло в потенциальной плоскости скольжения левее дислокации. Если под действием сдвигающей силы дислокация будет скользить справа налево, то сдвиг будет охватывать все большую часть плоскости скольжения. Когда дислокация выйдет на левую боковую грань кристалла, здесь образуется ступенька, величина которой равна одному межатомному расстоянию.

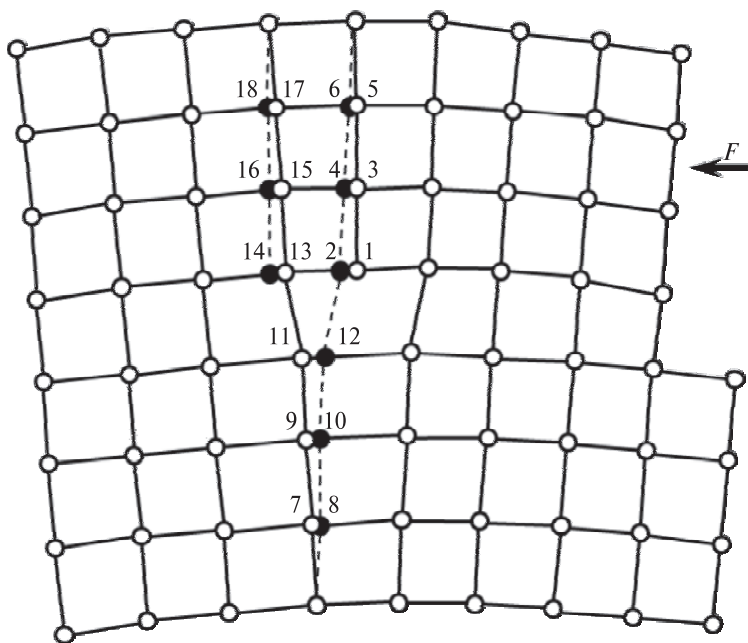


Рис. 3.3. Переползание дислокации на одно межатомное расстояние

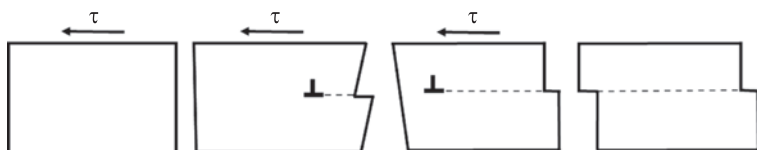


Рис. 3.4. Возникновение остаточной деформации при движении дислокации

В действительности сдвиг распространяется постепенно. В каждый момент времени в нем участвуют не все атомы по обе стороны от плоскости скольжения, а только те, которые находятся в области дислокации, вокруг края экстраплоскости. Происходит поочередное, эстафетное перемещение атомов на расстояние меньше межатомного, в результате чего дислокация скользит на большие расстояния через весь кристалл. Именно этим объясняется низкое значение критического скалывающего напряжения.

Таким образом, основной механизм пластической деформации кристаллов – скольжение дислокаций, при котором одна часть кристалла перемещается относительно другой, но их кристаллическое строение остается неизменным. При скольжении одна часть кристалла транслируется как целое относительно другой. Вышесказанное означает, что и в области сдвига кристаллическая решетка остается такой же, как и в обеих частях кристалла.

Процесс скольжения является анизотропным, т. е. смещение атомных слоев в кристалле происходит по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям. На поверхности кристалла возникают ступеньки – выходы дислокаций на поверхность, которые на макроскопическом уровне проявляются как линии, или полосы, скольжения. Плоскости скольжения обычно имеют наиболее плотную упаковку атомов, что обусловлено бóльшим расстоянием между такими плоскостями по сравнению с другими. Поскольку сдвиг требует преодоления сил взаимодействия между атомами в двух смежных плоскостях, то с увеличением расстояния между смещаемыми плоскостями эти силы уменьшаются. Совокупность кристаллографической плоскости скольжения и направления скольжения называется системой скольжения. Для каждой кристаллической структуры существуют системы преимущественного скольжения, в которых критическое скалывающее напряжение минимально, именно в них и начинается пластическая деформация. В табл. 3.1 приведены системы преимущественного скольжения для наиболее характерных структур металлических кристаллов.

Таблица 3.1

Системы наилучшего скольжения для кристаллов кубической симметрии

Тип решетки	Направление скольжения	Плоскость скольжения
ОЦК	$\langle 111 \rangle$	$\{110\}, \{112\}, \{123\}$
ГЦК	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$
ГПУ	$\langle 110 \rangle$ $\langle 113 \rangle$	$\{001\}, \{101\}, \{100\}$ $\{112\}$

Следует отметить, что для скольжения под действием касательных напряжений необходимо, чтобы между смещаемыми атомными рядами в процессе их относительного сдвига сохранялась химическая связь, иначе вместо пластической деформации будет происходить разрушение кристалла. Возможность развития скольжения сильно зависит от типа химической связи. Так, кристаллы, в которых преобладает строго на-

правленная ковалентная связь (Sb, As, Bi, Se и др.), разрушаются практически без пластической деформации. Металлическая связь, которая характеризуется наличием сравнительно однородного электростатического поля вокруг каждого атома, мало искажается при значительном угловом смещении соседних атомов. По этой причине металлические кристаллы могут быть сильно пластически деформированы без разрушения. Ионная связь занимает промежуточное положение: она не такая строго направленная, как ковалентная, но в то же время не обладает той сферической симметрией, которая характерна для металлической связи. Ввиду сказанного имеются ионные кристаллы NaCl, CaF₂, Mg₂Si, которые почти такие же хрупкие, как и ковалентные, но есть и кристаллы LiF, AgCl, способные сравнительно легко пластически деформироваться.

При деформации растяжением какого-либо металлического кристалла в зависимости от его ориентации относительно оси растяжения получают значительно разные результаты, т. е. фиксируется анизотропия упругих и пластических свойств. Она проявляется даже для простых кубических кристаллов. Пластическая деформация осуществляется путем сдвига (скольжения) дислокаций по определенным системам, поэтому испытания на растяжение, при которых имеется большая доля нормальных напряжений, приводят к малой доли пластической деформации.

Для того чтобы можно было сравнивать поведение различно ориентированных кристаллов, напряжения пересчитываются на напряжения вдоль направления скольжения в плоскости скольжения. Допустим, к кристаллу с площадью поперечного сечения S приложена растягивающая сила F , вызывающая растягивающее напряжение σ , OX — направление сдвига в плоскости скольжения, λ — угол между осью растяжения и направлением скольжения, ON — нормаль к плоскости скольжения (рис. 3.5). Ось растяжения составляет угол χ с плоскостью скольжения, поэтому она равна $S/\sin\chi$. Отсюда напряжение растяжения в плоскости скольжения выражается уравнением

$$\frac{F}{S} \sin \chi = \sigma \sin \chi.$$

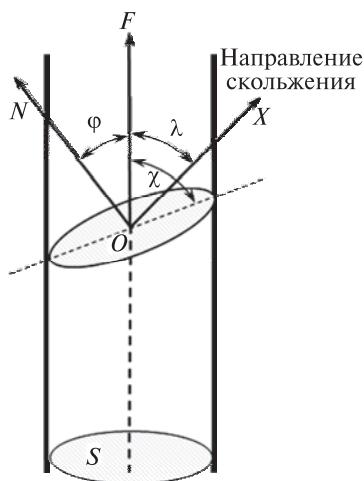


Рис. 3.5. Определение приведенного направления сдвига по системе скольжения

Напряжение сдвига по плоскости скольжения, приведенное к направлению скольжения:

$$\tau = \sigma \sin \chi \cos \lambda = \sigma \cos \varphi \cos \lambda, \quad (3.2)$$

где φ — угол между осью растяжения и нормалью ON к плоскости скольжения.

В случае когда ось растяжения нормальна плоскости скольжения ($\chi = 90^\circ$) или параллельна плоскости скольжения ($\chi = 0^\circ$), напряжение равно нулю. Для этих двух предельных ориентировок деформация скольжением должна отсутствовать, поскольку напряжение сдвига в направлении сдвига равно нулю.

Максимальным напряжение сдвига будет в случае, когда $\sin \chi \cos \lambda = 0,5$, что соответствует углам χ и λ , равным 45° , тогда $\tau_{\max} = 0,5\sigma$.

Э. Шмид экспериментально показал, что хотя напряжение течения при растяжении (предел текучести) сильно меняется в зависимости от ориентации кристалла, однако если это напряжение преобразовать согласно уравнению (3.2) в приведенное напряжение сдвига, то окажется, что результирующее напряжение сдвига τ_0 является константой для данного металла. Его кристаллы начинают пластически деформироваться, когда приведенное напряжение сдвига по плоскости скольжения в направлении скольжения достигает постоянного критического значения τ^* , что возможно при возрастании внешнего напряжения до величины

$$\sigma^* = \frac{\tau^*}{\sin \chi_0 \cos \lambda_0},$$

где τ^* — критическое приведенное напряжение сдвига; χ_0 — начальный угол между плоскостью скольжения и осью растяжения; λ_0 — начальный угол между направлением скольжения и осью растяжения.

Для анализа упругих и пластических характеристик кристаллов проводятся различные испытания. Наиболее простым и широко используемым является испытание на растяжение, в результате чего записывается кривая деформации, или диаграмма растяжения, которая может быть представлена в абсолютных единицах, т. е. в виде зависимости силы от абсолютного удлинения. Однако более удобно с физической точки зрения представлять диаграмму растяжения в относительных единицах, т. е. зависимость напряжения σ от относительной деформации ϵ (рис. 3.6).

Начальный участок диаграммы OA — область пропорциональности, на которой выполняется закон Гука. На этом участке относительная деформация невелика, составляет, как правило, менее 1 %, и в кристалле действуют исключительно упругие силы, связанные со смещением атомов из положения равновесия в кристаллической решетке. Макси-

мальное напряжение на данном участке $\sigma_{\text{пр}}$ называется *пределом пропорциональности*. Область пропорциональности характеризуется обратимостью деформации, т. е. если ее остановить, не дойдя до точки A , то атомы полностью вернуться в исходные положения и кристалл восстановит свою первоначальную форму. Угол наклона участка пропорциональности на диаграмме растяжения пропорционален модулю Юнга.

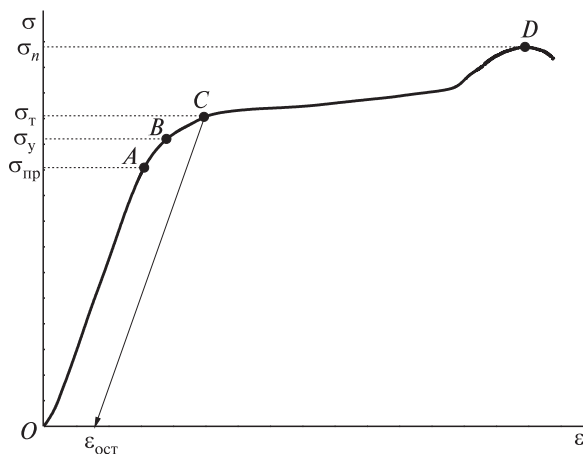


Рис. 3.6. Обобщенный вид диаграммы растяжения в условных напряжениях и деформациях

При увеличении деформации величина смещений атомов из положений равновесия становится больше и закон Гука в формуле (2.2) перестает выполняться. Действительно, ввиду больших смещений атомов в выражении (2.1) уже невозможно пренебрегать слагаемыми, что приводит к отклонению от прямой пропорциональности между напряжением и деформацией. Данное состояние отражается на диаграмме участком AB , максимальное напряжение на котором соответствует *пределу упругости* (σ_y).

Дальнейшее увеличение внутреннего напряжения в кристалле свыше предела упругости обеспечивает начало пластической деформации. Если внутреннее напряжение превосходит предел упругости, оно достаточно, чтобы инициировать движение дислокаций. Таким образом, весь остальной участок диаграммы растяжения соответствует пластической деформации, при которой скорость изменения напряжения существенно уменьшается (происходит релаксация напряжений), в то время как величина деформации продолжает расти. Участок пластической дефор-

мации является необратимым, т. е. если прекратить влияние внешней нагрузки, например в точке C , то кристалл будет возвращаться в исходное состояние по прямой, параллельной упругому участку, и при полном исчезновении напряжения в нем останется остаточная деформация $\epsilon_{\text{ост}}$. На пластическом участке явно выделяется точка C , после которой напряжение практически не изменяется, а деформация растет, — это *участок текучести*, а напряжение, соответствующее началу этого участка, называется *пределом текучести* (σ_T).

По мере увеличения деформации внутри кристалла накапливается большое количество дислокаций, которые начинают генерироваться внутренними источниками (например, источниками Франка — Рида). Объединение дислокаций приводит к формированию нанотрещин, которые постепенно увеличиваются и обуславливают разрушение всего кристалла. На диаграмме деформации (см. рис. 3.6) точка D соответствует разрушению, а максимальное напряжение, которое выдерживает материал до разрушения, называется *пределом прочности* (σ_H). На диаграмме можно заметить незначительный подъем на завершающем этапе пластической деформации, что связано с образованием «шейки», т. е. уменьшением площади поперечного сечения образца при достаточно большой деформации.

3.2. Механизмы упрочнения твердых тел

С практически точки зрения важным является увеличение предельного напряжения, которое может выдерживать твердое тело, не разрушаясь. В связи с тем, что разрушение происходит на заключительном этапе пластической деформации, за исключением абсолютно упругих тел, в которых область пластической деформации практически отсутствует, для повышения предела прочности тела необходимо обеспечить повышение того уровня напряжения, при котором начинается пластическая деформация. Данный уровень напряжения называется *пределом текучести*.

Основным механизмом пластической деформации является движение дислокаций, следовательно, для замедления пластической деформации требуется обеспечить такие механизмы, которые препятствовали бы их движению. Главным препятствием для движения дислокаций выступают внутренние искажения в кристаллической решетке. Торможение дислокаций обуславливает повышение сопротивления материала деформированию. Следовательно, упрочнение может быть достигнуто при создании структуры, определяющей их минимальную подвижность.

Известны следующие основные механизмы упрочнения твердых тел:

- 1) деформационное (взаимодействие дислокаций между собой);
- 2) твердорастворное (взаимодействие дислокаций с атомами примесей);
- 3) дисперсионное (взаимодействие дислокаций с частицами второй фазы);
- 4) зернограничное (взаимодействие дислокаций с границами зерен).

Деформационное упрочнение. Процесс торможения дислокаций при взаимодействии друг с другом. Анализируя пластический участок кривой деформации, на нем можно выделить область текучести, в которой относительная деформация кристалла сильно изменяется при относительно постоянном напряжении. Однако детальный анализ данной области показывает, что наклон кривой $\sigma(\varepsilon)$ не равен нулю. Величина, равная производной напряжения по относительной деформации, называется *коэффициентом деформационного упрочнения*:

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}.$$

Коэффициент деформационного упрочнения оказывается положительным для большинства металлов, что указывает на необходимость постоянного увеличения напряжения хотя бы на небольшую величину для продолжения пластического течения. Этому эффекту можно дать следующее объяснение. При своем движении в процессе пластической деформации дислокации могут тормозиться барьерами и скапливаться в некоторых локальных областях кристалла. Вокруг каждой дислокации существует поле упругих деформаций, которое искажает кристаллическую решетку вокруг. Когда очередная дислокация подходит к создавшемуся скоплению других дислокаций, на ее движении начинает сказываться упругое поле всех остальных. В результате увеличивается сила, необходимая для продвижения такой дислокации, которая также становится частью скопления, и этот процесс повторяется для следующих за ней дислокаций.

Величина упругого поля, создаваемого дислокацией, называется напряжением Пайерлса – Набарро:

$$\sigma = \alpha \frac{Gb}{2\pi L},$$

где α — некоторая постоянная, характерная для типа кристаллической решетки; G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; L — расстояние до дислокации.

Если имеется скопление из N дислокаций, то результирующее напряжение в первом приближении можно выразить как аддитивное напряжение от всех дислокаций:

$$\sigma = \alpha \frac{Gb}{2\pi L} N. \quad (3.3)$$

На практике часто удобнее работать с величиной плотности дислокаций ρ , которая показывает количество выходов дислокаций на единицу площади. Рассмотрим квадратный участок площади поверхности кристалла, сторона которого равна a . Предположим, что дислокации распределены равномерно и находятся на среднем расстоянии l друг от друга. Тогда на каждой стороне квадрата такой площадки располагается a/l дислокаций, и такое же количество — в перпендикулярном направлении. Отсюда полное число дислокаций

$$N = \left(\frac{a}{l}\right)\left(\frac{a}{l}\right) = \frac{a^2}{l^2},$$

и плотность дислокаций

$$\rho = \frac{N}{a^2} = \frac{1}{l^2},$$

или

$$l = \frac{1}{\sqrt{\rho}}.$$

Напряжение в равенстве (3.3) может быть выражено через плотность дислокаций следующим образом:

$$\sigma = \alpha \frac{Gb}{2\pi} N \sqrt{\rho}.$$

Из полученного выражения видно, что напряжение текучести материала, т. е. напряжение, которое необходимо приложить со стороны внешней силы, чтобы заставить двигаться дислокации и реализовать пластическую деформацию, пропорционально плотности дислокаций: чем больше дислокаций, тем выше напряжение текучести.

Следует отдельно отметить, что при достаточно высоких значениях напряжения в кристаллах запускаются механизмы размножения дислокаций, когда уже имеющиеся, но закрепленные на каких-либо препятствиях дислокации, начинают изгибаться, порождая новые и увеличивая их плотность.

Таким образом, эффект деформационного упрочнения связан с развитием большого числа систем скольжения, в том числе в пересекаю-

щихся плоскостях, когда движущиеся дислокации препятствуют движению других дислокаций, а также с увеличением их плотности.

Твердорастворное упрочнение. Между дислокациями и атомами растворенных элементов возможно упругое, электрическое, химическое и геометрическое взаимодействие. Его эффекты могут быть описаны для трех вариантов: неподвижные дислокации и подвижные атомы примеси, перемещающиеся дислокации и неподвижные атомы примеси, перемещающиеся дислокации и движущиеся атомы примеси.

Для реализации взаимодействия неподвижных дислокаций и подвижных атомов примеси температура должна быть достаточно высока, чтобы атомы могли мигрировать к дислокациям, в результате чего энергия последних будет уменьшаться. Исходя из теории упругости, концентрация атомов примеси n , мигрирующих к единице длины дислокации за время t из раствора с концентрацией примеси n_0 , выражается формулой

$$n(t) = \alpha n_0 \left(\frac{Dt}{kT} \right)^{2/3},$$

где α — постоянная величина; D — коэффициент диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура.

В результате взаимодействия перемещающихся атомов примеси с неподвижными дислокациями возникает установившееся распределение атомов вокруг дислокации — атмосфера. Локальная концентрация примеси в атмосфере может быть достаточно велика и особенно увеличивается к центру дислокации, что определяет возможность химического взаимодействия. В случае химического сродства между атомами растворенного и основного элементов на поздних стадиях деформационного старения возможно образование частиц второй фазы вдоль линии дислокации. Растворенные атомы, сконцентрированные в центре дислокации, образуют ближнее поле упругих напряжений, которое не влияет на способность дислокаций притягивать в дальнем поле напряжений другие атомы примесей с больших расстояний. Один из наиболее важных эффектов деформационного старения — сильное повышение предела текучести, в результате чего достигается упрочнение материала.

Закономерности взаимодействия перемещающихся дислокаций и неподвижных атомов растворенного вещества лежат в основе дислокационной теории прочности твердых растворов. В сплавах, деформируемых со значительными скоростями или при низких температурах, атмосферы не могут следовать за дислокациями. Чтобы вызвать пластическое течение, нужно оторвать дислокации от их атмосфер. Во многих случаях для такого отрыва необходима большая сила, чем та, которая требуется для

поддержания движения дислокации после их освобождения. Следовательно, напряжение, необходимое для перемещения дислокации в данном материале, не приведет к пластическому течению в том случае, если дислокация заторможена атмосферами, но вызовет его, если она свободна от атмосфер. Значит, материал может находиться в двух состояниях: 1) «нестекучем», или перенапряженном; 2) «текучем». Второе состояние можно характеризовать как продеформированное, в котором дислокации свободны, оторваны от атмосфер и могут двигаться под действием приложенного напряжения. Переход из первого состояния во второе совпадает с началом пластической деформации материала. После того как дислокации освобождаются от своих атмосфер, они могут двигаться под действием меньших сил, чем объясняется наличие резкого предела текучести, наблюдаемого в сплавах с примесями. Теоретическое значение напряжения отрыва дислокации превышает предел текучести, что также указывает на явление упрочнения соответствующих сплавов.

Взаимодействие перемещающихся дислокаций и движущихся атомов примеси заключается в том, что если атом растворенного вещества оставляет свое место в результате взаимодействия с дислокацией, то он перескакивает на место, которое имеет более низкую энергию взаимодействия. Выделяющаяся при этом энергия, рассеиваемая колебаниями решетки, либо возмещается внешним источником приложенного напряжения, либо компенсируется за счет кинетической энергии дислокации. В любом из этих случаев миграция атомов в процессе скольжения увеличивает напряжение, необходимое для перемещения дислокации с данной скоростью. При постоянном напряжении перемещение дислокаций замедляется в связи с перескоком атомов. Тогда для дальнейших перескоков требуется больше времени, вследствие чего происходит еще большее замедление. Оно продолжается до тех пор, пока не перейдет в медленное передвижение дислокации вместе с атмосферой.

В сплавах, содержащих вторую фазу, по механизму Мотта – Набарро, рассматривают взаимодействие дислокаций с атомами примесей как при их беспорядочном распределении, так и при образовании группировок. В твердом растворе с неупорядоченным расположением атомов при прохождении дислокаций статистическое распределение межатомных связей сохраняется, но дислокация при встрече с атомами примесей (местами локального изменения межатомных связей) колеблется и выделяет упругую энергию. Упрочнение при образовании такого твердого раствора оказывается пропорциональным величине $c\varepsilon^{4/3}$, где c — концентрация растворенного элемента; ε — фактор размерного несоответ-

ствия, определяющий степень смещения в решетке. Напряжение течения в данном случае вычисляется по соотношению

$$\tau_0 = 2,5Gc\varepsilon^{4/3},$$

где G – модель сдвига материала.

Полученное соотношение находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Расстояние между полями напряжений (локальными искажениями решетки в связи с размещением отдельных атомов примесей или их группировок) определяет длину волны, которая и вызывает изменение радиуса кривизны движущейся дислокационной линии. Эта длина волны Λ в случае неупорядоченных твердых растворов определяется уравнением

$$\Lambda = ac^{-1/3},$$

где a – межатомное расстояние.

При скоплении атомов растворенных элементов на плоскости скольжения будут наблюдаться сильно искаженные участки, отстоящие друг от друга на расстоянии, определяемом процессом дисперсионного твердения. В процессе своего перемещения дислокация будет изгибаться, чтобы обогнуть эти участки.

Предел текучести должен меняться в зависимости от расстояния между искаженными участками (полями напряжений). Он будет иметь низкое значение при беспорядочном расположении атомов примесей, когда расстояние между полями напряжений составляет всего несколько атомных периодов, и, перемещаясь, дислокация остается практически прямолинейной. Максимальное значение предела текучести будет достигнуто при оптимальном расстоянии между скоплениями, когда кольца дислокаций, образующиеся вокруг скоплений (частиц) при огибании их дислокациями, перекрывают межчастичные расстояния, что определяет эффективное торможение движения дислокаций через кристалл.

Предел текучести снова падает, когда скопления расположены слишком далеко друг от друга, и дислокации без существенных затруднений проходят через значительные по величине межчастичные участки кристалла, свободные от тормозящего влияния полей напряжений.

Возможность огибания скоплений дислокациями основана на расчете радиуса кривизны ρ , до которого может быть изогнута дислокация:

$$\rho = \frac{Gb}{\tau},$$

где b – вектор Бюргерса; τ – натяжение в дислокационной линии.

Наибольшее упрочнение получается, когда среднее расстояние между скоплениями $\Lambda \approx \rho$. В этом случае каждый дислокационный сегмент длиной Λ должен преодолевать область между скоплениями, в которой действуют напряжения, препятствующие его продвижению.

Напряжение, возникающее в результате образования скопления, согласно теории Мотта — Набарро, выражается формулой

$$\tau = G\varepsilon f,$$

где ε — результирующая деформация от образовавшихся скоплений; f — часть объема сплава, занятая скоплениями атомов примесей.

Тогда при $\Lambda = \rho$ в дислокационном сегменте должно возникнуть напряжение τ' , равное τ или даже немного больше:

$$\tau' = \frac{Gb}{\rho} = \frac{Gb}{\Lambda} = G\varepsilon f,$$

$$\Lambda = \frac{b}{\varepsilon f}.$$

Для обычных значений, входящих в полученное выражение, расстояние L составляет 50—100 атомных периодов. При таком расстоянии между скоплениями атомов примесей или частиц выделений наблюдается максимальное упрочнение склонных к дисперсионному твердению сплавов.

Дисперсионное упрочнение. Формирование твердого раствора, который становится пересыщенным при увеличении концентрации легирующего элемента (для бинарных систем с ограниченной растворимостью), может происходить в результате легирования твердого тела. Последующая термообработка или старение пересыщенного твердого раствора приводят к выделению частиц второй фазы — дисперсионному твердению.

При образовании в твердом растворе мелких выделений второй фазы появляются дополнительные препятствия для движения дислокаций. Частицы выделений пересекают плоскости скольжения, по которым движутся дислокации, поэтому последние должны преодолевать эти препятствия путем прохождения сквозь частицы выделений или обходить вокруг препятствий.

Первый механизм преобладает в слегка состаренных сплавах с очень малыми когерентными частицами, второй — более характерен для перестаренных сплавов с большими по размеру включениями.

Теория Мотта — Набарро объясняет механизм дисперсионного упрочнения, рассматривая сплав со сферическими атомами растворенного вещества или группами атомов, которые в силу различия их размеров и размера атомов растворителя создают в матрице внутрен-

ние напряжения. Если R_s — радиус атома растворителя, то радиус атома растворенного вещества равен $R_s(1 + \theta)$, где θ — параметр несоответствия, определяемый как

$$\theta = \frac{1}{a} \frac{da}{dc},$$

где a — постоянная решетки вещества растворителя; c — атомная концентрация растворенного элемента.

Аналогичный подход используется при описании влияния групп атомов (включений) на искажение решетки растворителя. Благодаря упругой деформации решетки между группами атомов растворенного вещества и матрицей возникает поле упругих напряжений. Поскольку такие группы располагаются на среднем расстоянии Λ друг от друга, то значение Λ — это длина волны поля внутренних напряжений. В теории Мотта и Набаро предполагается, что дислокация сама по себе является упругой и может перемещаться локально (изгибаться) независимо от движения всей линии как целого. При этом характер движения дислокации зависит от длины волны поля упругих напряжений в решетке. Дислокационная линия стремится уменьшить свою энергию путем сокращения длины, т. е. пытается выпрямиться, и в ней возникает линейное натяжение T :

$$T = Gb^2,$$

где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса.

Если имеется искривленная дислокация, то она может оставаться в равновесном состоянии только под действием напряжений. Напряжение τ_0 , необходимое для сохранения радиуса кривизны дислокации r , определяется следующим образом:

$$\tau_0 = \frac{Gb}{r}. \quad (3.4)$$

Из выражения (3.4) следует, что радиус кривизны дислокации обратно пропорционален приложенному напряжению. Данное обстоятельство помогает объяснить влияние степени дисперсности выделений, поскольку протяженность отрезка дислокационной линии, прогибающегося в петлю, определяется расстоянием между выделениями Λ . Для твердого раствора $r \gg \Lambda$, но для сплавов, содержащих выделения второй фаз, возможны следующие случаи.

1. $r \approx \Lambda$. Условие реализуется в сплаве после оптимального режима старения, когда для продвижения дислокационных петель между близко расположенными частицами требуются большие напряжения.

Критическое напряжение в этом случае можно определить, используя результат из теории упругости, согласно которому деформация сдвига в поле внутренних напряжений на расстоянии l от центра сферической частицы радиуса r_0 (при $l \gg r_0$) определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{\theta r_0^3}{l^3}.$$

Величина l может быть оценена как половина расстояния между частицами:

$$l = \frac{1}{2} N^{-1/3},$$

где N — число частиц в единице объема.

Тогда деформация сдвига будет выражаться как

$$\varepsilon = (\theta r_0^3) (2N^{1/3})^3 = 8\theta N r_0^3.$$

Выражая концентрацию легирующего элемента через радиус включений и их среднее количество на единицу объема, получаем

$$c = \frac{4}{3} \pi r_0^3 N,$$

и критическое напряжение сдвига в сплаве

$$\tau_0 = \varepsilon G = 8G\theta r_0^3 N \approx 2G\theta c. \quad (3.5)$$

Полученное выражение (3.5) показывает напряжение, которое возникает в деформированной кристаллической решетке растворителя при введении в него некоторой концентрации примеси. Однако, согласно (3.4), это напряжение определяет радиус кривизны дислокации, следовательно,

$$\Lambda = \frac{Gb}{\tau_0} = \frac{b}{2\theta c}. \quad (3.6)$$

При подстановке в выражение (3.6) реальных значений получают высокие напряжения течения, которые достигают $0,01G$ при критической дисперсности частиц второй фазы 5–10 нм.

В данном случае течение происходит путем перерезания частиц второй фазы дислокационной линией (рис. 3.7).

2. $r = \Lambda$. При этом условии процесс старения заходит дальше и расстояние между частицами значительно больше. Вместе с тем дислокации легче изгибаются между частицами и напряжение течения меньше.

Таким образом, напряжение течения сплава можно определить как напряжение, необходимое для изгибания дислокационной линии в петли радиуса $0,5\Lambda$:

$$\tau_0 = \frac{2Gb}{\Lambda}.$$

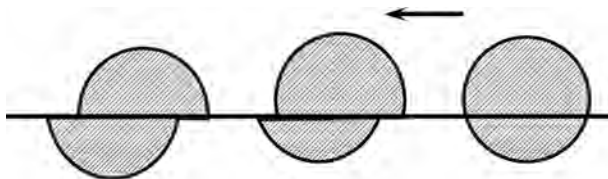


Рис. 3.7. Перерезание дисперсных частиц дислокационной линией

Следовательно, напряжение течения изменяется обратно пропорционально расстоянию между частицами выделений и сплав разупрочняется при перестарении. Полученные соотношения не включают в себя поля внутренних напряжений и преимущественно относятся к системам, в которых частицы выделений не когерентны с матрицей, т. е. отсутствуют напряжения, вызываемые когерентной связью решеток выделения и матрицы, при которой вблизи межфазной поверхности указанные решетки искажены для сохранения непрерывности перехода от одной решетки в другую.

Уточненная теория позволяет выявить влияние не только расстояния между частицами Λ , но и размера частиц r на критическое напряжение, требуемое для начала пластической деформации в сплавах с дисперсными частицами:

$$\tau_0 = \frac{\alpha Gb}{4\pi} \frac{2}{\Lambda - 2r} \ln \left(\frac{\Lambda - 2r}{2b} \right),$$

где α — постоянная величина.

В зависимости от механических свойств можно разделить двухфазные сплавы на те, у которых:

- 1) вторая фаза прочнее, чем матрица;
- 2) матрица прочнее, чем вторая фаза.

Поведение двухфазных сплавов определяется в соответствии с тем, какая из фаз является более хрупкой, а какая более пластичной.

Предполагая, что деформация в каждой фазе двухфазного сплава одинакова, а среднее напряжение в сплаве для достижения данной де-

формации увеличивается линейно с ростом объемной доли более прочной фазы, можно записать

$$\sigma_0 = \sigma_\alpha V_\alpha + \sigma_\beta V_\beta = \sigma_\alpha + V_\beta (\sigma_\beta - \sigma_\alpha),$$

где σ_α и σ_β — удельное (на единицу объема) напряжение в α - и β -фазе соответственно; V_α и V_β — объемные доли фаз.

Данная модель упрощена, так как, помимо объемной доли второй фазы, значительное влияние на прочностные свойства оказывают форма, размеры и характер распределения выделений. Важность характера распределения второй фазы иллюстрируется следующим примером. Если более хрупкая и твердая, чем матрица, вторая фаза (например, выделения CuAl_2 в алюминиевых сплавах) образует непрерывный слой по границам зерен, наблюдаются снижение прочности и высокая хрупкость сплава; если же такая фаза дисперсно распределена в виде мелких частиц внутри зерен, то отмечается заметное упрочнение с сохранением пластичности.

Если обе фазы пластичны, то их объемные доли и относительные деформации записывают как

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha + V_\beta (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha),$$

где ε_0 , ε_α , ε_β — деформация на единицу объема двойного сплава α - и β -фазы соответственно.

Величина V_β — важный параметр при определении деформации подобных сплавов. Так, при малой величине V_β сплав содержит изолированные кристаллы твердой β -фазы в мягкой α -матрице. Основная деформация происходит именно в матрице. Некоторая дополнительная деформация наблюдается и в β -фазе, так как должна сохранять непрерывность на границе раздела α - β , и поэтому $\varepsilon_\alpha > \varepsilon_0$. С увеличением V_β локализованные напряжения становятся достаточными, чтобы началась пластическая деформация и в β -фазе, при этом ε_β увеличивается.

Когда количество β -фазы достигает примерно 30 %, α -фаза перестает быть непрерывной матрицей и α -кристаллы начинают окружаться β -кристаллами. Деформации в обеих фазах стремятся выровняться:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta.$$

Экспериментально такое поведение сплава отмечается, если $V_\beta = 0,35-0,70$, при более высоких значениях деформация в большей степени регулируется матрицей, которой является уже фаза β , и пластичность быстро падает.

Зернограничное упрочнение. Поликристаллический гомогенный материал в общем случае можно представить как состоящий из достаточно

многих статистически беспорядочно ориентированных кристаллов (зерен), которые отделены друг от друга сильно искаженными приграничными объемами — границами зерен. Механические свойства поликристаллов тесно связаны со структурой отдельных зерен. Однако механическое поведение отдельных кристаллитов, изучаемое при исследовании монокристаллов, не определяет механических свойств поликристаллов, во всяком случае тех, которые обусловлены взаимодействием зерен со своими соседями. Для обсуждения свойств поликристаллов при механическом нагружении в поведении связанных в едином агрегате кристаллов и монокристаллов важны следующие различия:

1) в главных системах скольжения отдельных зерен поликристаллического тела действуют различные приведенные касательные напряжения;

2) границы зерен (приграничные объемы) препятствуют развитию скольжения и передаче деформации из зерна в зерно, заметная макроскопическая деформация в поликристаллическом теле наблюдается при более высоких напряжениях, чем в монокристалле;

3) при воздействии на поликристалл внешних сил на границах между соседними различно ориентированными зернами должны выполняться определенные условия совместимости: аккомодации их деформации в прилегающих приграничных областях;

4) определенные участки границ зерен при нагружении могут действовать как источники дислокаций и приводить к увеличению их плотности внутри зерна. Это положение совместно с предыдущим определяет, что при равной по величине деформации монокристалла и отдельного зерна в поликристаллическом теле в зерне плотность дислокаций будет всегда выше, чем в монокристалле;

5) при высоких нагрузках в приграничных объемах, как в наиболее искаженных участках, наблюдается преимущественное развитие деформации, которая вносит значительный вклад в общую деформацию поликристаллического тела;

6) разница в механическом поведении поликристаллического материала и монокристалла сводится к различной интенсивности деформационного упрочнения и различному характеру его развития с ростом деформации и температуры.

Важным положением, соблюдающимся при упругом и пластическом поведении в процессе нагружения поликристаллического материала, является сохранение контакта между отдельными зернами, соприкасающимися по своим границам. Поскольку в поликристаллическом теле зерна деформируются не изотропно и не гомогенно, то это озна-

чает, что деформированное состояние соседствующих зерен должно быть таким, чтобы обеспечить приспособливание одних зерен к другим вблизи их границ.

Главное влияние границ в поликристаллическом теле на его механические свойства состоит в том, что в определенных областях зерен, прилегающих по обе стороны от общей границы, должно быть согласованное развитие деформации, обеспечивающее их совместимость. Соблюдение этого условия, определяющего отсутствие нарушений сплошности в поликристаллическом теле при его деформировании, требует, чтобы происходило активирование приграничных источников дислокаций. Ввиду того, что пластическая деформация в каждом зерне осуществляется в результате движения дислокаций в своих системах скольжения, для обеспечения микроскопической связи зерен по их границам должны действовать в общем случае пять независимых друг от друга систем скольжения.

Процессы скольжения, начавшиеся в зернах, наиболее благоприятно ориентированных относительно касательных напряжений, развиваются по определенным системам скольжения внутри этих зерен, но принципиально не могут продолжаться через границу в соседнее зерно, так как не встречаются там продолжения той плоскости и того направления, по которым развивалась деформация. В субмикроскопических областях вблизи границ зерен должны протекать локализованные, но объемно связанные друг с другом процессы скольжения, обеспечивающие согласование деформаций приграничных объемов. Тогда среднее значение напряжения $\sigma(d)$, возникшего при нагружении поликристаллического материала, состоит из двух составляющих: $\sigma_{гр}$, которая определяет согласованную деформацию приграничной области, и $\sigma_{вн}$, которая действует внутри зерна. Если d — средний поперечный размер зерна, то формально можно записать

$$\sigma(d) = \sigma_{гр} + \sigma_{вн}.$$

В большинстве случаев величина $\sigma_{вн}$ не зависит от размера зерна. При исследовании влияния размера зерна на механические свойства нужно иметь в виду, что изменение свойств связано с наличием межзеренных границ. Однако при используемых методах получения поликристаллических материалов с различными размерами зерен неизбежно изменение состояния и внутризеренных объемов. Принципиальная трудность оценки влияния размера зерна на свойства состоит в том, что чаще всего неизвестно, в каком соотношении находятся внутризеренные и приграничные объемы.

Влияние размера зерна на прочность металлических поликристаллов при невысоких температурах связано с концентрацией внутренних напряжений в индивидуальных полосах скольжения, активируемых сдвиговой компонентой приложенного напряжения. Основные положения этой теории: 1) границы зерен являются непроницаемыми барьерами для распространения дислокационного скольжения; 2) внутризеренная концентрация напряжений, которая требуется для начала текучести и последующего пластического течения, не зависит от размера зерна. Исходя из этих положений, зависимость напряжений сдвига от протяженности полосы скольжения (или среднего размера зерна d) можно записать так:

$$\tau = \tau_0 + k_s d^{-1/2},$$

где τ_0 — напряжение сдвига, необходимое для того, чтобы вызвать скольжение в отсутствие сопротивления со стороны границ зерен; k_s — коэффициент, характеризующий концентрацию напряжений у вершины полосы скольжения.

В случае объемного макроскопического пластического течения поликристаллического металла напряжение течения должно быть достигнуто во всех зернах и на достаточном количестве систем внутри каждого зерна для поддержания локальной непрерывности пластической деформации внутри зерна.

Рассматривая влияние границы зерна как барьера для распространения деформации в соседнее зерно, следует учитывать поле напряжений на конце заблокированной полосы скольжения. При достаточной величине этих напряжений можно ожидать инициирование скольжения в соседнем зерне и распространение в нем деформации. Для описания зависимости нижнего предела текучести от величины зерна было предложено уравнение Холла — Петча

$$\sigma_m = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}}.$$

Во фронтальной части развивающейся полосы скольжения имеются высокие напряжения, достигающие максимума при торможении полосы, например границей зерна. Релаксация поля напряжений у задержанной полосы может происходить либо путем передачи деформации в соседнее зерно (эстафетный механизм), либо путем образования трещины.

4 МЕТОДЫ И ВИДЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Механические свойства материалов определяются по результатам механических испытаний образцов, требования к которым, как правило, регулируются стандартами. По виду деформации, испытываемой образцом, различают испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение. Каждый вид испытаний отличается схемой нагружения образца, преобладающим направлением возникающих в нем напряжений, типом разрушения образца (табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Схемы разрушения путем отрыва и среза
при различных механических испытаниях**

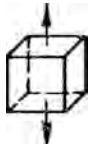
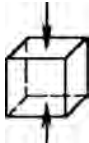
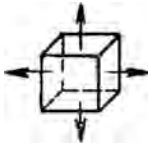
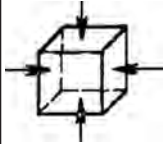
Вид испытания	Схема нагружения	Направление действия напряжений		Вид разрушения	
		нормальное	касательное	отрыв	срез
Растяжение					
Сжатие					
Изгиб					

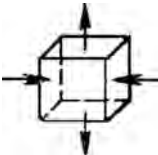
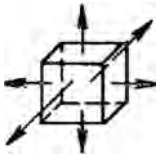
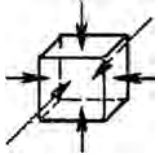
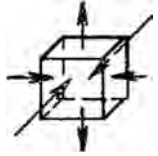
Вид испытания	Схема нагружения	Направление действия напряжений		Вид разрушения	
		нормальное	касательное	отрыв	срез
Кручение					

Результаты механических испытаний в значительной мере определяются схемой напряженного состояния, которая задается в образце условиями его нагружения. Один и тот же материал может проявлять резко различные характеристики прочности и пластичности, если его испытывать при разных схемах напряженного состояния, которых восемь (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Виды и схемы напряженного состояния

Напряженное состояние		Схема напряженного состояния	Пример реализации
Линейное	Одноосное растяжение		Испытание на растяжение образцов без надреза
	Одноосное сжатие		Испытание на сжатие (при отсутствии трения на торцевых поверхностях)
Плоское	Двухосное растяжение		Изгиб широкого образца
	Двухосное сжатие		Кольцевое сжатие образцов по боковой поверхности

Напряженное состояние		Схема напряженного состояния	Пример реализации
	Разноименное плоское напряженное состояние		Кручение цилиндрического стержня
Объемное	Трехосное растяжение		Гидростатическое растяжение в центре нагреваемого шара; растяжение и изгиб образцов с надрезом и трещиной
	Трехосное сжатие		Гидростатическое сжатие; испытание на твердость вдавливанием индентора
	Разноименное объемное напряженное состояние		Растяжение образца с шейкой под гидростатическим давлением

Приведенные схемы применимы лишь в области упругой и равномерной деформации. В процессе реальных испытаний, особенно после начала существенной пластической деформации, эти схемы могут сильно изменяться, что значительно влияет на определяемые механические характеристики.

При механических испытаниях важное значение, помимо напряженного состояния, имеет деформированное, возникающее в материале образца. Во многих случаях испытаний оно гораздо сложнее, чем напряженное. Например, при одноосном растяжении гладкого образца возникает его линейная схема напряженного состояния, но объемное деформированное состояние, поскольку под действием растягивающего усилия стержень не только удлиняется, но и сужается (укорачивается) в двух поперечных (относительно оси растяжения) направлениях.

Схема напряженного состояния влияет на механические свойства через соотношение сжимающих и растягивающих напряжений. Первые в большей мере, чем последние, способствуют проявлению пластичности (в условиях гидростатического сжатия разрушение вообще не происходит). Таким образом, чем больше роль сжимающих напряжений в схеме напряженного состояния, тем она считается «мягче», поскольку при ее реализации деформационная способность материала больше. Для количественной оценки мягкости схемы напряженного состояния используется коэффициент мягкости, рассчитываемый для каждого вида испытаний по отношению определенных касательных и нормальных напряжений. Чем больше коэффициент мягкости данного механического испытания, тем благоприятнее условия для развития пластической деформации и предотвращения хрупкого разрушения. В условиях трехосного растяжения (см. табл. 4.2.), когда в схеме напряженного состояния нет сжимающих напряжений, коэффициент мягкости 0,4. Данная схема отличается максимальной «жесткостью», т. е. способность материала пластически деформироваться в таких условиях минимальна. При трехосном сжатии тот же материал должен проявлять максимальную пластичность, коэффициент мягкости равен 4. Испытания с большим коэффициентом мягкости используют для оценки механических свойств малопластичных материалов, а свойства пластичных металлов и сплавов определяют по результатам испытаний с более жесткой схемой напряженного состояния.

По характеру изменения действующей нагрузки во времени различают статические, динамические (ударные) и усталостные испытания.

Статическими называются испытания, при которых образец исследуемого материала подвергают действию постоянной или чаще всего медленно и плавно повышающейся нагрузки. По результатам статических испытаний определяют прочностные, упругие и пластические свойства материалов.

Динамические испытания характеризуются приложением к образцу нагрузок с резким изменением их величины и большой скоростью деформации. К этим испытаниям относят удар и взрыв. Длительность всего испытания не превышает долей секунды. По результатам динамических испытаний в основном определяют величину работы, затраченной на деформацию или разрушение образца.

Усталостные испытания проводят при многократном циклическом приложении нагрузки к образцу. Они могут продолжаться сотни часов. По их результатам определяют число циклов нагружения до раз-

рушения образца при разных значениях напряжений. В итоге определяют предел выносливости материала — предельные напряжения, которые образец выдерживает без разрушения в течение заданного числа циклов нагружения. Разновидностью усталостных испытаний являются трибологические, в которых могут определять коэффициент трения материала и его износ.

Помимо перечисленных, различают еще две группы испытаний: на твердость и на ползучесть и длительную прочность. Испытания второй группы обычно проводят при повышенных температурах для оценки характеристик жаропрочности материалов. Образцы в течение всего испытания находятся под постоянной нагрузкой. При испытаниях на ползучесть измеряют величину деформации в зависимости от времени испытания. При испытаниях на длительную прочность оценивают время до разрушения образца под действием определенных напряжений.

Механические испытания могут проводить при различных температурах и наличии концентраторов напряжений (надрезов и трещин), в условиях облучения и воздействия агрессивных сред.

Большинство характеристик механических свойств металлов и сплавов не являются их физическими константами, так как они зависят от условий проведения испытаний. Ввиду этого необходимо выполнение определенных правил, которые бы обеспечили постоянство результатов при многократном повторении, а также максимально отражали свойства материала, а не влияние условий испытания. Условия, обеспечивающие такое постоянство и сопоставимость результатов, называются условиями подобию механических испытаний. Для соблюдения условий подобию образцы следует подвергать испытаниям при одинаковой схеме напряженного состояния и в одинаковых физических условиях, что требует выполнения трех видов подобию:

- 1) геометрического (форма и размеры образца);
- 2) механического (схема и скорость приложения нагрузок);
- 3) физического (внешние физические условия).

Соблюдение перечисленных условий обеспечивает сопоставимость результатов испытаний, проведенных в разных лабораториях, на различном оборудовании и т. д.

4.1. Статические испытания

К основным разновидностям статических испытаний относят растяжение, сжатие, изгиб и кручение.

4.1.1. Испытания на растяжение

Испытания на одноосное растяжение наиболее распространены для оценки механических свойств металлов и сплавов. Полученные результаты относительно легко подвергаются анализу, позволяют по результатам одного опыта определять сразу несколько механических характеристик материала. Методы испытания на растяжение стандартизованы.

Для испытаний на растяжение используют образцы с рабочей частью в виде цилиндра или стержня с прямоугольным сечением. Помимо основной рабочей части (l_0), большинство образцов имеет головки различной конфигурации для крепления в захватах (рис. 4.1). Между размерами образца должны существовать определенные соотношения. Все требования по форме, размерам и качеству образцов для испытаний на растяжение базируются на общих правилах, вытекающих из условий подобия механических испытаний.

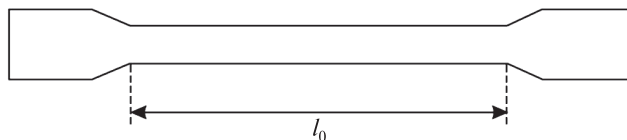


Рис. 4.1. Внешний вид стандартного образца, используемого при испытаниях на растяжение

При проведении названных испытаний образец стандартной формы закрепляют в специальных зажимах, один из которых неподвижен, а второй движется с определенной скоростью. В процессе растяжения образец деформируется. При его правильном закреплении происходит исключительно деформация одноосного растяжения, за счет чего в образце возникают внутренние напряжения (силы), которые стремятся вернуть его в исходное состояние. Эти напряжения регистрируются силоизмерительным устройством. Зная скорость движения подвижного зажима, рассчитывают расстояние, на которое он перемещается за определенное время, — абсолютная деформация образца. В итоге испытания записывают кривую деформации в координатах *нагрузка — удлинение* (первичная диаграмма растяжения) или *напряжение — деформация*, которая и является обобщенным результатом испытания (см. рис. 3.6).

Современные машины для испытаний на растяжение, как правило, универсальны, и могут использоваться при проведении других статических испытаний, в том числе для испытаний на сжатие и изгиб. Основными узлами любой испытательной машины являются нагружающее

устройство, обеспечивающее плавное деформирование образца, и си-
лоизмерительный механизм для измерения силы сопротивления образ-
ца создаваемой деформации (рис. 4.2).

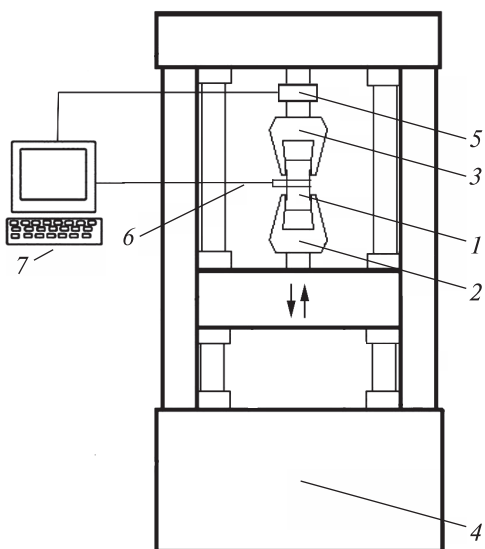


Рис. 4.2. Схема универсальной
испытательной машины:
1 — образец; 2 — подвижный захват;
3 — неподвижный захват; 4 — основание
с нагружающим устройством; 5 — датчик нагрузки;
6 — датчик деформации; 7 — компьютер

По принципу действия нагружающего устройства различают маши-
ны с *механическим* или *гидравлическим приводом*. Первые обычно имеют
небольшую мощность; они, как правило, рассчитаны на разрушающие
усилия не более 0,1–0,15 МН. Гидравлический привод используется в ма-
шинах большей мощности, рассчитанных на нагрузки до 1 МН и выше.
На подобных машинах труднее поддерживать заданную скорость дефор-
мирования образца, чем при использовании механического привода.
Непостоянство скорости деформирования значительно, когда механи-
ческие свойства испытываемого материала существенно от нее зависят.

Для измерения силы сопротивления образца деформации исполь-
зуют несколько типов устройств. Наиболее распространенными из них
являются тензометрические, рычажные, маятниковые, торсионные си-
лоизмерители, месдозы.

В большинстве используемых машин масштаб по оси удлинения на первичной диаграмме растяжения прямо связан со скоростью перемещения подвижного захвата машины, т. е. удлинение образца принимается равным перемещению подвижного захвата. Однако перемещение захвата соответствует суммарному удлинению, включающему дополнительную деформацию зажимов машины, а также упругие деформации других ее частей, поэтому величина удлинения должна определяться только на расчетной длине образца. Величина этих дополнительных деформаций определяет жесткость испытательной машины — характеристику, влияющую на определяемые на ней механические свойства.

Жесткость испытательной машины определяется как величина, обратная податливости K , равной перемещению подвижного захвата на единицу приложенной силы F . Перемещение подвижного захвата Δl_m включает суммарную упругую деформацию нагруженных частей машины. Таким образом, жесткость машины будет $1/K = F/\Delta l_m$.

Чем больше жесткость, тем меньше упругая деформация частей машины при заданной нагрузке. Абсолютно жестких машин, когда $\Delta l_m = 0$, а $1/K = \infty$, не бывает. Величина $1/K$ в современных испытательных машинах колеблется от десятков до сотен МН/м. Максимальную жесткость имеют машины с тензометрическим силоизмерителем, а минимальную — с рычажно-маятниковым.

Степень влияния жесткости машины на результаты испытаний зависит от свойств материала образца. Последний тоже обладает определенной жесткостью $1/K_{обр} = F/\Delta l_{обр}$. Для замкнутой системы «машина — образец» находят коэффициент податливости $q = (1/K_{обр})/(1/K) = \Delta l_m / \Delta l_{обр}$, который тем больше, чем меньше жесткость машины по сравнению с жесткостью образца. Если $1/K_{обр} > 1/K$, то $q > 1$, и запасенная машиной упругая энергия будет при разгрузке передаваться образцу, в результате чего фиксируемое усилие силоизмерителем окажется завышенным. Если образец податливее машины ($1/K_{обр} < 1/K$, $q < 1$), то это завышение будет меньше. Следовательно, чем жестче машина, тем точнее будут измеряться усилия при быстрых изменениях их величин в процессе испытания. При плавном нагружении в областях упругой и равномерной пластической деформации влияние жесткости машины на механические свойства несущественно.

Основные требования к методике испытания на растяжение оговорены в стандартах. Их следует рассматривать как минимальные:

- перед испытанием каждый образец необходимо промаркировать, измерить и разметить. Маркировку следует наносить вне пределов рабочей длины образца;

- размеры образцов до и после испытаний следует измерять с определенной точностью;
- каждый размер следует измерять несколько раз;
- величина нагрузки должна определяться с точностью до 0,5 наименьшего деления индикатора силоизмерительного механизма;
- диапазон нагрузок необходимо выбирать таким образом, чтобы силы сопротивления образца деформации, по которым будут определяться прочностные характеристики, были не меньше 0,1 шкалы выбранного диапазона и не ниже 0,04 предельной нагрузки испытательной машины. При этом желательно, чтобы максимальная сила сопротивления образца находилась во второй половине шкалы.

При высокотемпературных испытаниях:

- нагревательные устройства (термостаты и печи самых разнообразных конструкций) должны обеспечивать равномерный нагрев образца в пределах расчетной длины и поддержание заданной температуры в установленных пределах в течение всего времени испытания. Рекомендуются, чтобы длина рабочего пространства печи была как минимум в пять раз больше начальной расчетной длины образца;
- скорость нагрева до заданной температуры, как правило, должна быть по возможности минимальной;
- частое использование вакуума или печи с защитной атмосферой, например инертными газами (чаще всего аргоном).

По полученной кривой деформации определяют прочностные характеристики материала: предел пропорциональности, упругости, текучести и прочности, описанные ранее; характеристики пластичности: относительное удлинение и относительное сужение. Кроме того, по кривой деформации может быть определена работа пластической деформации при растяжении как площадь между первичной кривой растяжения и осью деформаций.

Помимо испытаний на одноосное растяжение, возможны и другие методы, например испытания на двухосное растяжение методом выдавливания.

4.1.2. Испытания на сжатие

Испытаниям на сжатие, как правило, подвергаются относительно хрупкие материалы, например чугун. Схема испытания на сжатие и геометрия используемых образцов показаны на рис. 4.3. Испытания проводят на тех же машинах, что и растяжение. Образец цилиндрической формы устанавливают на опорную плиту снизу и сжимают подвижным

захватом. По мере сжатия на торцовых поверхностях образца возникают силы трения, направленные к его центру и препятствующие деформации в горизонтальном направлении. В результате образец приобретает характерную бочкообразную форму (рис. 4.3, *а*), а схема напряженного состояния усложняется и становится различной в разных точках образца. В точках 1 и 2, например, возникает схема объемного сжатия, а в точке 3 — разноименное плоское напряженное состояние.

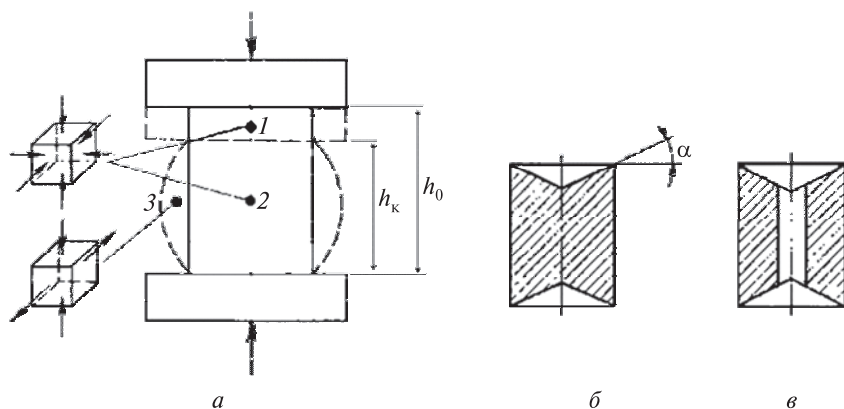


Рис. 4.3. Испытания образцов на сжатие (*а*) и геометрия образцов для уменьшения сил трения (*б, в*)

При испытании на сжатие строится первичная диаграмма сжатия — зависимость усилия F от уменьшения высоты образца (абсолютной деформации) $\Delta h = h_0 - h_k$. Вид диаграммы сжатия различен для материалов, разрушающихся (рис. 4.4, *а*) и не разрушающихся (рис. 4.4, *б*) в результате испытания. В отличие от испытаний на растяжение, пластичные металлы и сплавы в процессе сжатия не разрушаются при максимально возможных усилиях испытательной машины, а деформируются в тонкие пластины.

Характер разрушения сжимаемых образцов зависит не только от проч-

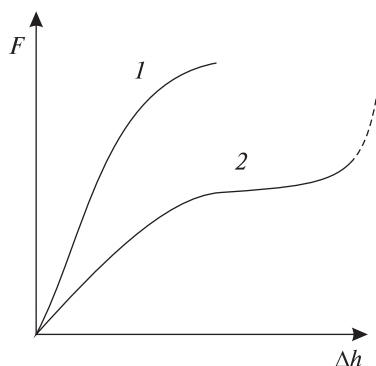


Рис. 4.4. Диаграммы сжатия материалов, разрушающихся (*а*) и не разрушающихся (*б*) при испытании

ностных характеристик материала, но и величины контактных сил трения. Если они велики, то обычно наблюдается разрушение путем среза (рис. 4.5, *а, б*), а если незначительны, то фиксируется разрушение отрывом (рис. 4.5, *в*).

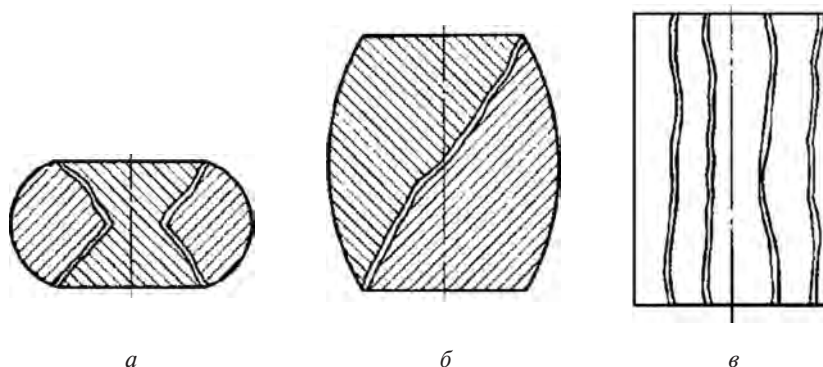


Рис. 4.5. Разрушения путем среза (*а, б*) и отрыва (*в*) при испытаниях на сжатие

По диаграмме сжатия определяют пределы пропорциональности, упругости, текучести и прочности. Предел прочности материалов, не разрушающихся при сжатии, определить нельзя. Методика определения прочностных свойств по диаграмме сжатия полностью аналогична методике для растяжения, т. е. используют те же формулы, что и при растяжении. Однако следует учитывать, что в обоих видах испытаний схемы напряженного и деформированного состояния остаются линейными лишь при малых деформациях, что обуславливает близость упругих характеристик одного материала, испытываемого двумя методами. После перехода к существенной пластической деформации, когда напряжения превышают предел текучести, схема одноосного сжатия в испытаниях нарушается, и фиксируемые характеристики прочностных свойств уже резко отличаются от тех же характеристик, определяемых при растяжении, что связано с трением по опорным поверхностям образца. В результате значения прочностных характеристик, особенно предела прочности, при сжатии обычно значительно выше, чем при растяжении.

На практике неоднородность напряженного состояния (изменение схемы напряженного состояния) образца не учитывают — это придает дополнительную условность определяемым свойствам при испытаниях

на сжатие. Ввиду сказанного стараются уменьшить силы трения на опорных поверхностях образца, чего можно достичь следующими способами:

1) введение различных смазок и прокладок с низким коэффициентом трения между торцовыми поверхностями образца и опорными плитами;

2) использование подкладок и образцов с конической поверхностью на торцах (см. рис. 4.3, б). Углы конусности α подбирают так, чтобы $\operatorname{tg} \alpha$ был равен коэффициенту трения;

3) применение образцов с центральным отверстием для устранения концентрации напряжений у острия конуса (рис. 4.3, в).

Использование перечисленных подходов не позволяет полностью устранить контактные силы трения и обеспечить в течение всего испытания линейное напряженное состояние в образце. Это основной недостаток испытаний на сжатие.

В результате пластической деформации при сжатии образец укорачивается и уширяется. Следовательно, вместо измерявшихся после растяжения δ и ψ в качестве характеристик пластичности при сжатии можно определять относительное укорочение: $\varepsilon = [(h_0 - h_K)/h_0] \cdot 100 \%$, и относительное уширение: $\varphi = [(S_K - S_0)/S_0] \cdot 100 \%$, где h_0 и h_K — начальная и конечная высота образца; S_0 и S_K — начальная и конечная площадь поперечного сечения.

4.1.3. Испытания на изгиб

Применение испытаний на изгиб обусловлено широкой распространенностью данной схемы нагружения в реальных условиях эксплуатации и большей ее мягкостью по сравнению с растяжением, что дает возможность оценивать свойства материалов, хрупко разрушающихся при растяжении. Испытания на изгиб также используют в целях оценки температур перехода из хрупкого состояния в пластичное (например, у хладноломких металлов).

При испытаниях на изгиб применяют две схемы нагружения образца, лежащего на неподвижных опорах: нагрузка прикладывается сосредоточенной силой на середине расстояния между опорами (рис. 4.6, а) или в двух точках на одинаковом расстоянии от опор (рис. 4.6, б). Экспериментально первую схему реализовать проще, поэтому она и нашла наибольшее распространение. Следует учитывать, что вторая схема (так называемого чистого изгиба) обеспечивает более корректные результаты, поскольку здесь максимальный изгибающий момент возникает на определенном участке длины образца, а не в одном сечении, как при использовании первой схемы.

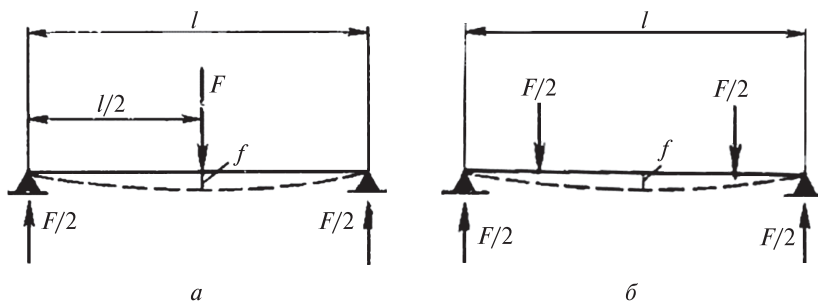


Рис. 4.6. Изгибы сосредоточенной силой (а) и двумя симметричными нагрузками (б)

В изгибаемом образце создается неоднородное напряженное состояние, зависящее от геометрии образца и способа нагружения. При чистом изгибе узких образцов с прямоугольным сечением напряженное состояние в каждой точке можно считать линейным. В широких образцах (с отношением ширины к высоте сечения более трех) при обеих схемах изгиба создается двухосное напряженное состояние из-за затруднения поперечной деформации. Нижняя часть образца оказывается растянутой, верхняя — сжатой. Напряжения, связанные с величиной изгибающего момента, также различны по длине и сечению образца. Максимальные напряжения возникают вблизи поверхности. Все перечисленное затрудняет оценку средних истинных напряжений и деформаций, строго характеризующих механические свойства при изгибе.

Преимуществом испытаний на изгиб является использование прямоугольных или цилиндрических стержней, которые не имеют головок, как в случае испытаний на растяжение, поскольку изготовление образцов с головками, особенно из хрупких материалов, значительно сложнее.

Испытания на изгиб можно проводить на любой универсальной испытательной машине, используемой для испытаний на растяжение. Образец устанавливают на опорную плиту в нижнем захвате и деформируют изгибающим ножом, крепящимся в верхнем захвате машины. Опоры, на которых лежит образец, для уменьшения трения часто делают из роликоподшипников. Образец изгибается при опускании верхнего или подъеме нижнего захвата. При этом на диаграммной ленте может быть записана диаграмма изгиба в координатах нагрузка F — стрела прогиба f (рис. 4.7).

При испытаниях на изгиб, как и в случае сжатия, достаточно пластичные материалы не разрушаются. Образец при этом загибается вплоть до параллельности его частей. Если материал хрупкий, то кривая обрывается в точке b . У пластически деформирующихся образцов

точка максимума b на диаграмме часто совпадает с появлением первой трещины. Иногда образование трещин сопровождается резкими спадами нагрузки на правой ветви диаграммы (штрихпунктир на рис. 4.7).

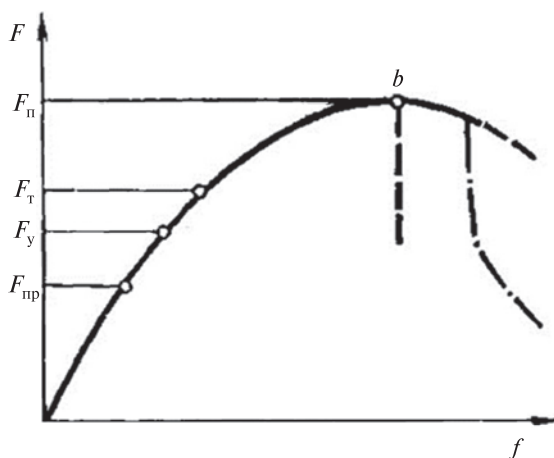


Рис. 4.7. Диаграмма изгиба для пластичного материала

Знание величины нагрузок $F_{пр}$, F_y , F_t , F_n позволяет определять при изгибе пределы пропорциональности, упругости, текучести и прочности соответственно. Напряжения на стадии упругой деформации рассчитывают по формулам сопротивления материалов. В случае нагружения сосредоточенной силой (см. рис. 4.6, a) рабочей формулой для расчета упругих напряжений при изгибе образцов прямоугольного сечения является

$$\sigma = 3Fl/2bh^2,$$

а для цилиндрических образцов —

$$\sigma = 8Fl/\pi d_0^3,$$

где b — высота (толщина) образца; h — ширина образца; d_0 — диаметр образца; l — расстояние между опорами.

По данным формулам при определенных условиях можно рассчитать все прочностные характеристики при изгибе. Однако достаточно точные результаты получаются только при определении пределов пропорциональности и упругости. Предел текучести для большинства металлических материалов оказывается на $\sim 20\%$ выше предела текучести при одноосном растяжении. Предел прочности при изгибе можно рассчитать по вышеуказанным формулам только в случае хрупкого разрушения.

4.1.4. Испытания на кручение

Кручение осуществляется двумя разными по величине и противоположно направленными крутящими моментами, которые прикладываются к концам образца в плоскостях, нормальных его продольной оси. Особенно часто эти испытания используют для оценки свойств материалов валов и проволоки. В отличие от сжатия и изгиба, при испытании на кручение до разрушения можно довести любой материал. В противоположность испытаниям на растяжение максимальные касательные напряжения при кручении действуют в плоскостях, перпендикулярных оси образца, наибольшие же нормальные напряжения — под углом 45° (см. табл. 4.1.). После разрушения срезом и отрывом получают характерные формы излома, по которым можно однозначно определить тип разрушения (рис. 4.8). По сравнению с другими статическими испытаниями геометрия излома реальных образцов здесь строго соответствует схемам в табл. 4.1. Данное обстоятельство объясняется тождеством напряженного состояния по всей длине скручиваемого образца от начала испытания до момента разрушения (при однократном скручивании). Другим важным следствием неизменности напряженного состояния является постоянство рабочей длины и поперечного сечения образца во время испытания. Для испытаний образцы имеют цилиндрическую рабочую часть и квадратные головки для зажимов испытательной машины (см. рис. 4.8). Допускается использование трубчатых образцов.

Испытания на кручение проводят на специальных машинах, которые должны обеспечивать надежную центровку образца, плавность нагружения и отсутствие изгибающих усилий, возможность достаточно

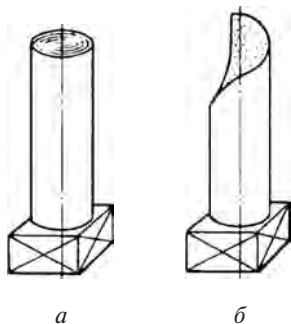


Рис. 4.8. Вид образцов, разрушенных при кручении путем среза (а) и отрыва (б)

точного задания и измерения величины крутящего момента. Используют машины с горизонтальным и вертикальным расположением образца. Максимальный крутящий момент меняется от $60 \text{ Н} \cdot \text{м}$ до $2 \text{ МН} \cdot \text{м}$. Образец крепится в захватах, один из них является активным и вращается от привода, второй жестко связан с тяжелым маятником. Вращение активного захвата вместе с маятником создает крутящий момент, направленный противоположно этому вращению и равный моменту кручения, переданному на образец активным захватом. Момент кручения $M_{\text{кр}}$ служит мерой сопротивления образца деформации, заменяя при кручении усилие F , измерявшееся в дру-

гих статических испытаний. В процессе испытания каждый захват машины поворачивается на определенный угол (большой — у активного захвата). Угол закручивания образца φ равен разности этих углов и выступает мерой деформации в процессе испытания.

Зная значения крутящего момента и угла закручивания, можно построить диаграмму кручения в координатах ($M_{кр}$; φ) (рис. 4.9). Она состоит из участка упругой (Op) и пластической деформации (pK). Ввиду отсутствия значительного местного сужения ниспадающего участка на диаграмме кручения не бывает, как и в случае испытаний на растяжение.

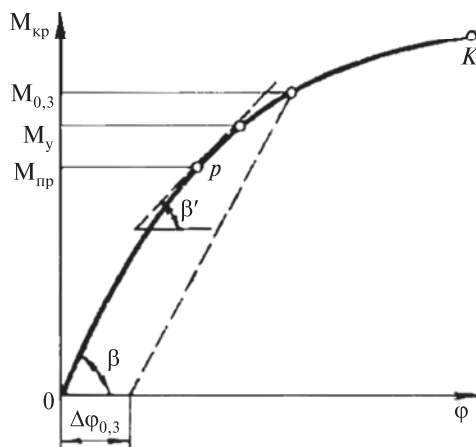


Рис. 4.9. Диаграмма кручения

По аналогии с другими статическими испытаниями при кручении определяют пределы пропорциональности, упругости, текучести и прочности. Все эти свойства выражают через касательные, а не нормальные напряжения. В области упругой деформации кручением цилиндрического образца и в области малых пластических деформаций

$$\tau_i = 16M_i/\pi d^3,$$

где d — диаметр рабочей части образца.

После значительной пластической деформации данная формула непригодна.

Пределы пропорциональности, упругости, текучести и прочности при кручении имеют физический смысл, аналогичный соответствующим прочностным свойствам при других статических испытаниях для материалов, разрушающихся после сжатия и изгиба и дающих первичную диаграмму растяжения без максимума.

Предел пропорциональности при кручении $\tau_{пр}$ — это касательное напряжение, при котором отступление от линейной зависимости между напряжениями и деформациями достигает такой величины, когда $\operatorname{tg} \beta'$, образуемого касательной к диаграмме кручения и осью деформаций, превышает первоначальное значение $\operatorname{tg} \beta$ на 50 %.

Предел упругости при кручении τ_y — касательное напряжение, при котором образец подвергается остаточной сдвиговой деформации на заданную величину. Допуск на остаточную деформацию задается по величине относительного сдвига g , который должен быть равен 0,0045; 0,0075; 0,015 %.

Предел текучести $\tau_{0,3}$ — это касательное напряжение, которому соответствует остаточный относительный сдвиг на 0,3 %.

Предел прочности при кручении τ_n соответствует моменту кручения перед разрушением.

Основной характеристикой пластичности при кручении является относительный сдвиг g , определяемый в момент разрушения:

$$g = [\varphi d / (2l)] \cdot 100 \%,$$

где l — длина рабочей части образца.

Величина g при этом включает как упругую, так и остаточную деформацию. Для пластичных материалов, у которых вклад первой, по сравнению с пластической, относительно мал, общий сдвиг можно без большой погрешности принять за остаточный. Для малопластичных металлов и сплавов при расчете остаточного относительного сдвига необходимо вычесть из общего упругий сдвиг $g_y = (\tau_{пр} / G) \cdot 100 \%$.

4.2. Динамические испытания

При эксплуатации различные детали и конструкции часто подвергаются ударным нагрузкам. В целях оценки способности металлических материалов переносить ударные нагрузки используют динамические испытания, которые широко применяются и для выявления склонности металлов к хрупкому разрушению. По сравнению со статическими испытаниями, динамические имеют на несколько порядков большие скорости деформирования, а также более высокие прочностные характеристики, особенно сопротивление малым деформациям.

Стандартизованы и наиболее распространены ударные испытания на изгиб образцов с надрезом. Помимо них, используются методы динамического растяжения, сжатия и кручения.

При динамических испытаниях закон подобия не действует, поэтому к ним предъявляют жесткие требования по унификации размеров образ-

цов и условий проведения испытания. Основным образцом для ударных испытаний на изгиб служит стержень с квадратным сечением 10×10 мм и длиной 55 мм со специальным надрезом (рис. 4.10). Для данного типа возможны и другие размеры, регламентируемые стандартом.

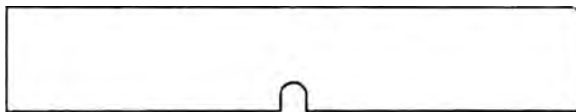


Рис. 4.10. Образец с U-образным надрезом для испытаний на ударный изгиб

В образцах Шарпи U-образный надрез наносится посередине длины. Образцы с V-образным концентратором (образцы Менаже) имеют те же габариты и отличаются только геометрией надреза. Третий тип образцов, предусмотренный стандартом, имеет T-образный концентратор (надрез с усталостной трещиной).

Образцы с V-образным концентратором являются основными при контроле металлических материалов для ответственных конструкций (летательных аппаратов, транспортных средств и т. д.). Образцы Шарпи с U-образным надрезом рекомендуется применять при выборе и приемочном контроле металлов и сплавов до установления норм на образцы с V-образным концентратором. Образцы с надрезом и трещиной предназначены для испытания материалов, работающих в особо ответственных конструкциях, где сопротивление развитию трещины имеет первостепенное значение.

Испытания на изгиб проводят на маятниковых копрах с предельной энергией, не превышающей 300 Дж ($1 \text{ Дж} \approx 1 \text{ кгс} \cdot \text{м}$). Образец кладут горизонтально в специальный шаблон, обеспечивающий установку надреза строго в середине пролета между опорами. Удар наносят со стороны, противоположной надрезу, в плоскости, перпендикулярной продольной оси образца (рис. 4.11).

Маятник копра закрепляют в исходном верхнем положении. По шкале фиксируют угол подъема маятника α . Затем маятник свободно падает под собственной тяжестью, ударяет по образцу, изгибает и разрушает его, поднимаясь относительно вертикальной оси копра на угол β . Этот угол тем меньше, чем большая работа K затрачена маятником на деформацию и разрушение образца. Скорость копра v_K , м/с, в момент удара по образцу зависит от высоты подъема H :

$$v_K = (2gH)^{1/2},$$

где g — ускорение свободного падения.

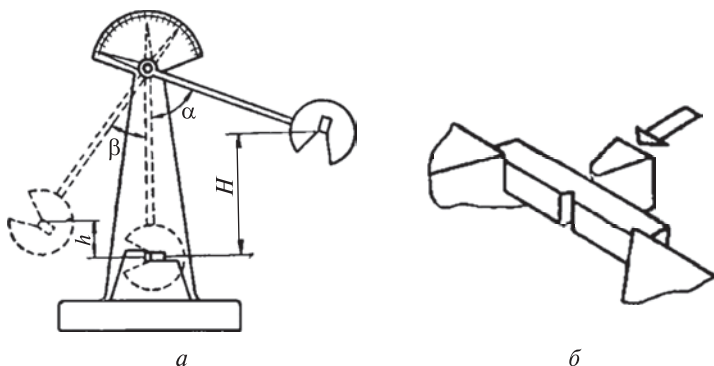


Рис. 4.11. Ударные испытания на изгиб на маятниковом копре (а) и крепление образца (б)

Величина работы деформации и разрушения определяется разностью потенциальных энергий маятника в начальный (после подъема на угол α) и конечный (после взлета на угол β) моменты испытания:

$$K = P(H - h),$$

где P — вес маятника; H и h — высоты подъема и взлета маятника соответственно.

Если длина маятника L , то $h = L(1 - \cos \beta)$, $H = L(1 - \cos \alpha)$, следовательно,

$$K = PL(\cos \beta - \cos \alpha).$$

Данная формула и служит для расчета работы K по измеренным углам α и β (P и L постоянны для данного копра). Шкала копра может быть проградуирована в единицах работы, если угол подъема маятника α фиксирован.

Часть энергии удара затрачивается на сотрясение копра и фундамента, преодоление сопротивления воздуха, трение в подшипниках и измерительном устройстве, на деформацию образца на опорах и под ножом, сообщение энергии обломкам образца и упругую деформацию штанги маятника. Большинство этих потерь не могут быть учтены при испытаниях, в результате чего получаемые значения K оказываются завышенными на несколько процентов. Вследствие этого величины ударной вязкости, определенные на различных копрах, могут отличаться друг от друга на 10–30 %. Для повышения точности определения работы излома необходимо, чтобы превышение запаса работы маятника над работой деформации и разрушения образца было небольшим. Это определяет условие малости угла β после разрушения образца.

Зная полную работу деформации и разрушения K , можно рассчитать основную характеристику, получаемую в результате рассматриваемых испытаний, — ударную вязкость KC :

$$KC = K/S,$$

где S — площадь поперечного сечения образца в месте надреза до испытания.

Стандартная размерность ударной вязкости Дж/м² или Дж/см². В зависимости от вида концентратора в образце в обозначение ударной вязкости вводится третий индекс (U , V или T). Например, KCV — ударная вязкость, определенная на образце с V-образным концентратором при комнатной температуре.

Количественно величину деформируемого объема при ударном испытании определить трудно. По этой причине при расчете ударной вязкости полную работу деформации разрушения относят не к объему, а к площади S поперечного сечения в надрезе, что, строго говоря, не имеет физического смысла. При испытании стандартных образцов величина F постоянна, и, следовательно, ударная вязкость прямо пропорциональна полной работе K . Поскольку в разных материалах или при различных температурах испытания пластически деформируются различные объемы, то при одинаковых значениях K получаются разные величины удельной работы (в расчете на единицу объема). Ударная вязкость в этом случае оказывается одинаковой.

Таким образом, характеристика ударной вязкости KC является условной, что необходимо учитывать при сопоставлении разных материалов.

Ударные испытания, как и статические, можно проводить при отрицательных и повышенных температурах. Динамический изгиб в первом случае производят с использованием тех же образцов. Образец выдерживают в жидком хладагенте не менее 15 мин при температуре на 2–6 °С ниже заданной, затем вынимают из ванны, устанавливают на копер и немедленно испытывают. Аналогичную методику используют при высокотемпературных испытаниях. Предварительный нагрев образцов рекомендуется вести в муфельных печах, при необходимости — в нейтральной атмосфере, перегревая образец относительно заданной температуры на 3–50 °С в зависимости от ее абсолютной величины. При этом время установки образца с момента выемки из печи до удара маятника должно быть не больше 3–5 с.

Для обозначения ударной вязкости при пониженной или повышенной температуре используют цифровой индекс, соответствующий температуре испытания. Например, KCT^{-60} — ударная вязкость, определенная на образце с Т-образным концентратором при –60 °С.

В массовых динамических испытаниях на изгиб образцов с надре-
зом ударная вязкость — единственная выходная характеристика испы-
тания. Кривую деформации обычно не строят, так как это сопряжено
со значительными экспериментальными трудностями.

Характеристики пластичности — стрелу изгиба и угол загиба — опре-
деляют при сложении двух половин разрушенного образца.

Ударная вязкость — сложная, комплексная характеристика, завися-
щая от совокупности прочностных и пластических свойств материала. Ра-
бота, затрачиваемая на пластическую деформацию и разрушение, так-
же может определяться площадью под диаграммой динамического из-
гиба. Следовательно, ее величина будет тем больше, чем выше пластич-
ность и уровень напряжений течения на всем протяжении испытания.

Одной из важнейших задач ударных испытаний является оценка
склонности к хрупкому разрушению. Для этого строят температурную
зависимость ударной вязкости и определяют температуру хрупко-вяз-
кого перехода ($T_{\text{хр}}$). Возможны три типа кривых зависимости ударной
вязкости от температуры (рис. 4.12).

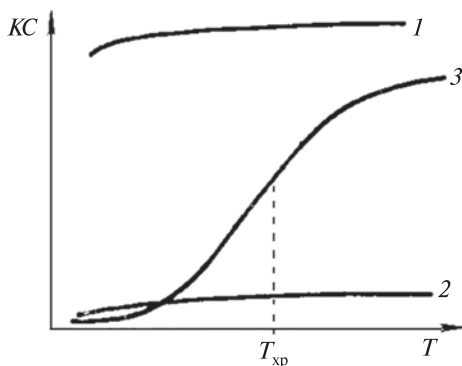


Рис. 4.12. Типы температурных зависимостей
ударной вязкости

Кривая 1 характерна для вязких материалов даже при отрицательных
температурах, например металлов (медь, алюминий) и сплавов (аусте-
нитные стали) с гранецентрированной кубической решеткой. Кривая 2
получается при испытании хрупких материалов в широком диапазоне
температур, например закаленных на мартенсит сталей. Кривая 3 ха-
рактеризует температурный интервал хрупко-вязкого перехода, по ней
можно оценить $T_{\text{хр}}$. Подобный тип кривых КСТ типичен для метал-
лов с объемноцентрированной кубической и гексагональной плотно-

упакованной решетками, многих сталей с феррито-перлитной структурой. Зная $T_{\text{хр}}$ и рабочую температуру $T_{\text{р}}$ испытуемого материала, можно оценить его температурный запас вязкости:

$$\chi = (T_{\text{р}} - T_{\text{хр}}) / T_{\text{р}}.$$

Чем больше χ , тем меньше опасность хрупкого разрушения.

Поскольку хрупкий и вязкий характер разрушения при ударном изгибе четко различается по виду излома (блестящий «кристаллический» или матовый волокнистый), $T_{\text{хр}}$ можно определять по структуре излома. За $T_{\text{хр}}$ принимают температуру, при которой в изломе появляются первые участки хрупкого разрушения или он становится полностью хрупким. Возможна также оценка $T_{\text{хр}}$ как температуры, соответствующей равным долям хрупких и вязких участков разрушения в изломе.

Динамические испытания на изгиб надрезанных образцов являются самыми жесткими среди стандартных испытаний. Для оценки температуры хрупко-вязкого перехода их применяют в случаях, когда статические испытания не позволяют выявить эту температуру (образцы пластичны вплоть до глубоких отрицательных температур). Полезны они и для оценки этой температуры у материалов, которые могут подвергаться ударным нагрузкам при эксплуатации. Ударные испытания часто используют для определения максимальной $T_{\text{хр}}$, так как переход в хрупкое состояние в условиях динамического нагружения происходит при более высоких температурах, чем при статических испытаниях.

Нестандартные ударные испытания по различным схемам, кроме изгиба, применяются редко. Подобные испытания необходимы, в частности, для оценки поведения металлов и сплавов в соответствующих условиях эксплуатации или обработки давлением.

Испытания на динамическое растяжение проводят на вертикальных или обычных маятниковых копрах с помощью специального приспособления (рис. 4.13). Цилиндрический образец с резьбовыми головками одним концом ввинчивают

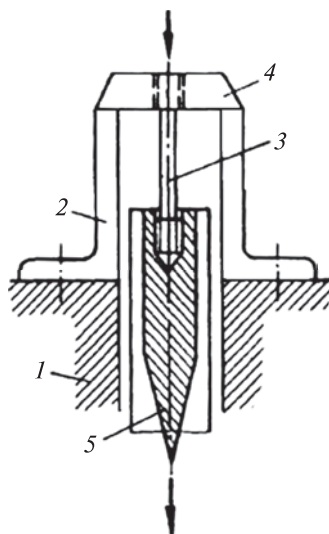


Рис. 4.13. Приспособление для ударного растяжения на маятниковом копре:
1 — опоры; 2 — упоры;
3 — образец; 4 — поперечина;
5 — тело маятника

в тело маятника, а другим — в поперечину. Падающий вместе с образцом и поперечинной маятник проходит между упорами, жестко скрепленными с опорами копра, а поперечина ударяется об эти упоры, и образец, продолжая двигаться с маятником, растягивается и разрушается.

В результате испытания определяют полную работу деформации и разрушения A и удельную работу a :

$$a = A / V,$$

где V — объем рабочей части образца.

Динамическое сжатие используется как технологическая проба для оценки сопротивления деформации и пластичности при обработке давлением. Поскольку скорости нагружения и деформации при прокатке, ковке, волочении имеют тот же порядок величины, что и при динамических испытаниях, то схема сжатия лучше всего имитирует напряженное состояние в данных видах обработки. Образцы обычно имеют цилиндрическую форму. Их сжатие при комнатной или повышенных температурах производят на вертикальных копрах, определяя в результате испытания различные показатели. Среднее истинное сопротивление деформации рассчитывают по формуле

$$s_{\text{ср}} = \frac{A}{V} \frac{1}{e_{\text{сж}}},$$

где A — полная работа деформации; V — объем образца; $e_{\text{сж}}$ — истинное относительное укорочение.

Часто определяют число ударов, которое может выдержать образец не разрушаясь. Могут быть определены также обычные для испытаний на сжатие характеристики пластичности — относительное укорочение и расширение.

Динамическое кручение цилиндрических образцов без надреза — относительно мягкое испытание. Его проводят в исследовательских целях для определения работы деформации и разрушения на специальных крутильных копрах. Одну головку образца крепят в специальном захвате, соединенном с приводом — рабочим маховиком, другую — в захвате, соединенном с баллистическим маховиком. В момент удара запас энергии рабочего маховика передается образцу, который динамически скручивается и разрушается.

Работу деформации и разрушения определяют по формуле

$$A = I \omega_0 \omega_1,$$

где I — момент инерции баллистического маховика; ω_0 — его угловая скорость; ω_1 — угловая скорость рабочего маховика в момент удара.

В настоящее время также проводят динамические испытания при сверхвысоких скоростях деформации ($10^4\text{--}10^5\text{ с}^{-1}$). Данные скорости реализуются в условиях взрывной штамповки, экструзии и других технологических операциях, а также в условиях службы некоторых металлических изделий, в частности военной техники. Для проведения таких испытаний используют специальные копры — ротационные и пневматические. В первых рабочий диск с ударным бойком вращается с большой скоростью (до 300 м/с) и после разгона производит удар по образцу. В пневматическом копре под давлением воздуха специальный боек разгоняется в трубе до скорости $\sim 300\text{ м/с}$ и ударяется в образец.

В результате испытаний определяют полную работу деформации и разрушения, а также характеристики пластичности, обычные для соответствующих схем нагружения.

4.3. Трибологические испытания

Трение — это процесс сопротивления относительно перемещению соприкасающихся тел, который также может рассматриваться как процесс взаимодействия движущегося тела с окружающей газообразной или жидкой средой. Различают внутреннее и внешнее трение. Под внешним понимают сопротивление, возникающее в области контакта твердых тел при их относительном перемещении в плоскости касания (рис. 4.14). Сила сопротивления, направленная в сторону, противоположную сдвигающему усилию, называется силой трения. Она является равнодействующей элементарных сил трения, возникающих в зонах контактов отдельных микронеровностей. Работа силы внешнего трения в процессе движения превращается в теплоту. Внутреннее трение возникает в объеме вещества (одного и того же тела) при относительном перемещении отдельных его частей. В результате действия этого процесса также происходит необратимое превращение в теплоту механической энергии, сообщенной телу при его деформировании. Внутреннее трение может относиться и к движению в среде, например в жидкости, разделяющей трущиеся поверхности твердых тел.

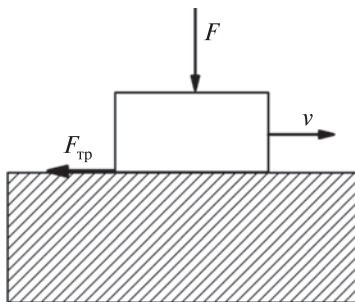


Рис. 4.14. Действия сил при внешнем трении:
 F — нормальная нагрузка;
 v — скорость скольжения;
 $F_{\text{тр}}$ — сила трения

Наличие трения приводит к потерям энергии, а также к износу соприкасающихся поверхностей, влияя тем самым на работоспособность различных узлов и механизмов. В настоящее время существует ряд стандартов по определению трибологических характеристик (коэффициент трения, износ) различных материалов и видов продукции. Применительно к каждому стандартизированному методу испытаний используют соответствующее испытательное оборудование (машина трения, или трибометр). В основе каждой машины трения в общем случае реализуется схема, представленная на рис. 4.14.

Сила трения характеризуется коэффициентом трения μ , который определяют по формуле

$$\mu = \frac{F_{\text{тр}}}{F},$$

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения; F — внешняя сила, перпендикулярная поверхности трения.

Трибологические испытания могут проводить на лабораторных машинах трения с испытуемыми образцами простой геометрической формы (плоскости, цилиндры, сферы); на стендах или имитирующих машинах с образцами в виде серийных деталей машин или специально изготовленными аналогичными деталями (зубчатые колеса, подшипники качения или скольжения и др.); непосредственно в реальных узлах машин и механизмов в условиях эксплуатации. Лабораторные испытания не требуют больших затрат времени, они позволяют изменять условия на поверхности трения и выделять основной параметр, оказывающий влияние на трибологическое поведение триботехнических материалов.

Условия испытания на лабораторных машинах трения, как правило, отличаются от условий работы материалов в реальных узлах и механизмах. Стендовые испытания на имитирующих машинах позволяют определять трибологические характеристики материалов в условиях трения реальных деталей машин и механизмов при контроле всех влияющих параметров. Испытания на имитирующих машинах длительные и дорогостоящие и применяются в основном для выявления влияния конструктивных факторов на фрикционные характеристики материалов, образующих пару трения. Эксплуатационные испытания применяют для окончательной проверки оптимального сочетания контактирующих материалов, отобранных в результате серии лабораторных и стендовых испытаний. Машина трения может содержать дополнительную аппаратуру для анализа физических процессов, протекающих при фрикционном взаимодействии, например электронный микроскоп, масс-спектрометр и др.

Трение может принимать различные формы. По кинематическим признакам различают два основных его вида:

1) трение скольжения, при котором одна и та же номинальная поверхность одного тела поступательно перемещается по поверхности другого;

2) трение качения, возникающее при качении одного тела по поверхности другого.

Трение скольжения — это один из наиболее распространенных видов трения движения, при котором скорости соприкасающихся тел в местах контакта различны по значению и (или) направлению. Элементы скольжения имеют место при качении. Разновидностью трения скольжения является трение верчения, при котором точки поверхности трения одного тела описывают в плоскости касания двух тел концентрические окружности вокруг центра, лежащего на оси вращения.

Согласно молекулярно-механической теории, разработанной И. В. Крагельским, трение скольжения имеет молекулярно-механическую природу. Силы молекулярного притяжения, действующие на площадках контакта, вызывают взаимодействие (адгезию) между трущимися телами, поэтому молекулярная (адгезионная) составляющая силы трения обусловлена разрушением молекулярных связей. Механическая (деформационная) составляющая силы трения обусловлена пластической деформацией поверхностей. В точках касания скользящих поверхностей эта составляющая силы трения расходуется на процессы деформирования тонких поверхностных слоев трущихся тел. Соотношение адгезионной и деформационной составляющих силы трения будут определяться условиями трения, структурой и свойствами соприкасающихся тел.

По признакам состояния поверхностей трущихся тел и наличия смазки различают следующие основные виды трения скольжения:

- жидкостное (гидродинамическое), при котором трущиеся поверхности разделены слоем смазки, подчиняющейся законам гидродинамики вязкой жидкости;

- граничное, при котором твердые поверхности разделены весьма тонкими (0,1 мкм и менее) адсорбционными слоями любой природы и происхождения;

- сухое, возникающее при отсутствии смазки и загрязнений между контактирующими поверхностями; при этом поверхности покрыты сравнительно толстыми пленками окислов (более 0,1 мкм);

- трение идеально чистых (ювенильных) поверхностей, свободных от адсорбированных и оксидных пленок.

Коэффициент трения зависит:

1) от материала трущихся тел и характера смазки, пленки, имеющейся на поверхности;

2) конструкции фрикционного сопряжения: размера поверхности, ее геометрического очертания, шероховатости;

3) режима работы: температуры, скорости, нагрузки, температурного поля в тонком поверхностном слое.

От природы материала трущихся пар зависит характер контактирования поверхностей, формирование фактической площади касания, характер молекулярных взаимодействий на границе контакта. Увеличение твердости материала, как правило, ведет к уменьшению коэффициента трения при прочих равных условиях:

$$\mu = \frac{\tau_0}{HB} + \beta + 0,3\sqrt{\frac{h}{R}},$$

где τ_0 — касательные напряжения при отсутствии нормальных напряжений на контакте; HB — твердость по Бринеллю; β — коэффициент, показывающий степень изменения касательных напряжений в зависимости от нормальных; h — глубина внедрения индентера в материал; R — радиус закругления сферического индентера.

Данное выражение является приближенным, иллюстрирующим зависимость коэффициента трения от физических величин, которые характеризуют адгезионное взаимодействие (τ_0 , β) и вид деформации поверхностного слоя (h / R). От твердости зависят обе составляющие коэффициента трения: адгезионная и деформационная. Последняя уменьшается с увеличением твердости материала, так как снижается глубина внедрения индентера в материал. Для одного материала величины τ_0 и β при изменении твердости остаются постоянными и определяются условиями фрикционного сопряжения.

Смазка, предохраняя поверхность твердых тел от непосредственного контакта, снижает величину коэффициента трения. Поверхностные слои также могут вступать во взаимодействие с атомами окружающей среды, например кислородом, образуя на поверхности тонкие пленки окислов, которые, как правило, также приводят к уменьшению коэффициента трения.

Микро- и макрогеометрия поверхности (макроотклонения, волнистость, шероховатость) являются одним из основных факторов, влияющих на силу и коэффициент трения. Так, зависимость коэффициента трения от степени шероховатости поверхности описывают кривой с минимумом. Первоначально с увеличением шероховатости поверхности

сила трения уменьшается до некоторого значения. Затем при очень высокой шероховатости поверхности происходит увеличение силы трения. Описанный характер зависимости объясняется следующим образом. При достаточно малой шероховатости поверхности сила трения обусловлена преимущественно адгезионным взаимодействием на пятнах контакта. Увеличение шероховатости влечет за собой снижение фактической площади контакта и уменьшение адгезионного взаимодействия, тем самым приводя к снижению коэффициента трения до некоторого значения. Однако дальнейшее увеличение шероховатости приводит к тому, что взаимодействие поверхностей происходит преимущественно за счет механического зацепления микронеровностей; коэффициент трения повышается с увеличением высотных параметров шероховатости, что связано с ростом деформационной составляющей силы трения.

Зависимость коэффициента трения от скорости может иметь различный характер при различной удельной нагрузке в паре трения. При малых удельных нагрузках с ростом скорости увеличивается коэффициент трения, что объясняется повышением сопротивляемости сдвигу поверхностных слоев при увеличении скорости деформации. При значительном увеличении удельной нагрузки с ростом скорости коэффициент трения уменьшается. Данный эффект связан с интенсивным тепловыделением в области контакта, приводящим к увеличению температуры и снижению механических свойств материала в зоне трения.

Температурный режим узла трения вносит существенные изменения в процесс трения. Так, при нагреве выше некоторой температуры происходят качественные изменения в смазке, разрушение граничных слоев, изменение физико-механических свойств материалов. В зависимости от условий трения с повышением температуры в области контакта коэффициент может возрастать (в результате схватывания чистых поверхностей) или уменьшаться (при резком снижении механических свойств и переходе к оплавлению поверхностей трения).

Трение сопровождается изнашиванием соприкасающихся поверхностей, т. е. происходит процесс поверхностного разрушения материала, сопровождающийся отделением от него частиц, их возможным переносом на сопряженное тело и, как следствие, приводящий к изменению размеров и формы трущихся тел. Изнашивание определяется в установленных единицах. Количественно износ может характеризоваться величиной уменьшения толщины детали в направлении, перпендикулярном поверхности касания, — Δh , объемом удаленного (или изношенного) материала — ΔV или уменьшением массы на величину Δm .

На рис. 4.15 представлена типичная зависимость количественной характеристики изнашивания от времени, на которой можно выделить три основных участка. Первый участок (I) — стадия приработки, на которой интенсивность изнашивания, постепенно уменьшаясь, приближается к некоторой постоянной величине. На этой стадии происходит изменение микрогеометрии контакта. Сформировавшаяся к концу приработки шероховатость называется равновесной. Ее параметры определяются исходной шероховатостью, свойствами материала и условиями трения. Равновесная шероховатость обеспечивает благоприятные условия для длительной эксплуатации пары трения. Второй участок (II) характеризуется постоянной интенсивностью изнашивания (стадия установившегося износа) и соответствует нормальной эксплуатации пары трения. На третьем участке (III) изменяются условия трения, что обуславливает резкий рост интенсивности изнашивания, приводящий к выходу узла трения из строя.

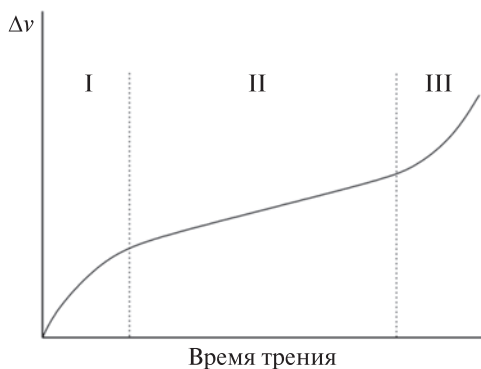


Рис. 4.15. Зависимость объема изношенного материала от времени трения

В общем случае изнашивание может быть обусловлено целым рядом процессов. При трении происходит накопление дефектов структуры в поверхностном слое, деформация материала контактирующих поверхностей, химические реакции с элементами окружающей среды и т. д. При этом механизм и причины разрушения поверхностного слоя зависят от вида материала и условий трения, выбор которых позволяет обеспечить эксплуатацию деталей и узлов с минимальным износом.

Существуют различные типы классификаций видов изнашивания.

По характеру промежуточной среды различают износ при трении без смазки, при граничном трении и при наличии абразива.

По характеру деформирования поверхностного слоя выделяют износ при упругом контакте, пластическом контакте и при микрорезании. Интенсивность изнашивания зависит от вида контактного взаимодействия. Упругое взаимодействие обеспечивает минимальную интенсивность изнашивания.

По феноменологическим признакам (в зависимости от характера и вида фрикционного взаимодействия, превалирующего механизма разрушения) различают такие основные виды изнашивания, как абразивное, адгезионное, усталостное, эрозионное, коррозионно-механическое, фреттинг.

4.4. Твердость

Под *твердостью* чаще всего понимается свойство поверхностного слоя материала сопротивляться упругой и пластической деформации или разрушению при местных контактных воздействиях со стороны другого, более твердого и не получающего остаточной деформации, тела (индентора) определенной формы и размера. Данная формулировка пригодна не для всех существующих методов оценки твердости. В разных методах и при различных условиях проведения испытания числа твердости могут характеризовать упругие свойства, сопротивление малым или большим пластическим деформациям, сопротивление материала разрушению.

По широте применения испытания на твердость конкурируют с наиболее распространенными испытаниями на статическое растяжение, особенно при комнатной температуре. Это объясняется простотой, высокой производительностью, отсутствием разрушения образца, возможностью оценить свойства отдельных структурных составляющих и тонких слоев на малой площади, легко устанавливаемой связью результатов определения твердости с данными других испытаний. При измерении твердости в поверхностном слое образца под индентором возникает сложное напряженное состояние, близкое к объемному сжатию, которое характеризуется наибольшим коэффициентом мягкости (>2) по сравнению с другими видами механических испытаний. Таким образом, возможно оценить твердость практически любых, в том числе и хрупких, материалов.

Способы определения твердости в зависимости от временного характера приложения нагрузки и измерения сопротивления вдавливанию индентора подразделяют на статические, динамические и кинетические. Наиболее распространенными являются статические методы,

при которых нагрузку к индентору прикладывают плавно и постепенно, а время выдержки под нагрузкой регламентируется стандартами.

При динамических методах определения твердости индентор воздействует на образец с определенной кинетической энергией, затрачиваемой на упругую отдачу и (или) формирование отпечатка, а также на различные потери (вибрация, тепловыделение, трение и т. п.). Твердость при этом определяется на основе оценки расходования кинетической энергии индентора. Динамическую твердость часто называют также твердостью материала при ударе. Она характеризует сопротивление внедрению не только на поверхности образца, но и в некотором объеме материала. К названным методам можно также условно отнести метод царапания.

Кинетические методы определения твердости основываются на непрерывной регистрации процесса вдавливания индентора с записью диаграммы «нагрузка на индентор — глубина внедрения индентора». Перспективность такого подхода заключается в регистрации всей кинетики процесса упругопластического деформирования материала при вдавливании индентора, а не только конечного результата испытаний, как при других методах.

По принципу приложения нагрузки способы определения твердости можно подразделить: на вдавливание, отскок, царапание и резание. Вдавливание является наиболее распространенным. Твердость в этом случае определяется как сопротивление, которое оказывает испытываемое тело внедрению более твердого индентора, и отражает преимущественно сопротивление материала пластической деформации. Способы отскока основаны на измерении твердости по высоте отскока бойка, падающего на испытываемую поверхность. Твердость при этом отражает преимущественно сопротивление упругой деформации. Данный способ широко применяют для контроля больших изделий и конструкций с использованием переносных приборов ввиду оперативности, удобства и легкости автоматизации и компьютеризации. При способах царапания и резания твердость определяется соответственно как сопротивление материала царапанию или резанию.

Во всех методах испытания на твердость необходимо правильно подготовить поверхностный слой образца. Он должен наиболее полно характеризовать материал, твердость которого необходимо определить. Все поверхностные дефекты (пленки, выбоины, вмятины и т. д.) должны быть удалены. Требования к качеству испытываемой поверхности зависят от применяемого индентора и величины прилагаемой нагрузки. Чем меньше глубина вдавливания индентора, тем выше требуется чистота поверхности и тем более строго нужно следить, чтобы свойства

поверхностного слоя не изменились вследствие наклепа или разогрева при шлифовании и полировке.

Нагрузку прилагают по оси вдавливаемого индентора перпендикулярно к испытываемой поверхности. Для соблюдения этого условия плоскость испытываемой поверхности образца должна быть строго параллельна опорной поверхности. Неплоские образцы крепят на специальных опорных столиках, входящих в комплект твердомеров.

Результаты испытаний на твердость зависят от продолжительности приложения нагрузки к вдавливаемому индентору и выдержки под нагрузкой. При постоянной нагрузке линейный размер отпечатка d зависит от времени вдавливания:

$$d = b\tau^n,$$

где τ — время выдержки индентора под нагрузкой; b , n — коэффициенты, зависящие от свойств материала и величины нагрузки.

В зависимости от времени выдержки различают кратковременную и длительную твердость. В стандартных методах первую определяют 10–30 с при комнатной температуре. Длительную твердость оценивают при повышенных температурах и используют как характеристику жаропрочности материала.

Определяя твердость (кроме микротвердости) всеми методами, измеряют суммарное сопротивление всех имеющихся структурных составляющих материала внедрению в него индентора, что усредняет величину твердости. Так, полученный после снятия нагрузки отпечаток должен быть по размеру значительно больше размеров зерен отдельных структурных составляющих (диаметр или длина диагонали отпечатков при измерении твердости меняется от 0,1–0,2 до нескольких миллиметров). Неизбежные различия в структуре разных участков образца приводят к разбросу значений твердости, который тем больше, чем меньше размер отпечатка.

4.4.1. Твердость по Бринеллю

При стандартном измерении твердости по Бринеллю стальной шарик диаметром D вдавливают в испытываемый образец под приложенной определенной нагрузкой F . После снятия нагрузки измеряют диаметр d оставшегося отпечатка на поверхности образца (рис. 4.16).

В поверхностном слое под индентором идет интенсивная пластическая деформация и вытеснение из-под него материала. Таким образом, металл оказывается над первоначальной плоскостью образца и может искажать форму отпечатка (при любой форме индентора). Чем выше

пластичность испытываемого материала, тем больший объем участвует в пластической деформации, меньше высота образующегося около отпечатка гребня над первоначальной плоскостью и тем дальше этот гребень от края отпечатка.

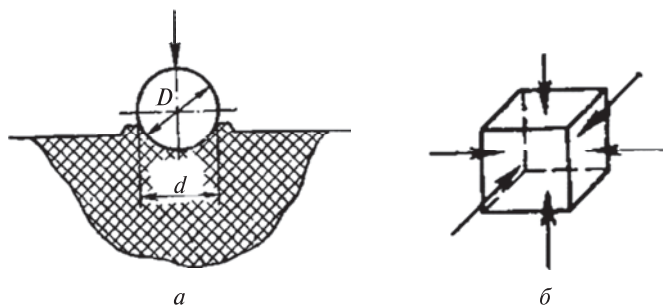


Рис. 4.16. Определение твердости по Бринеллю (а) и напряженного состояния в зоне пластической деформации (б)

Диаметр отпечатка получается тем меньше, чем выше сопротивление материала образца деформации, производимой индентором. Число твердости по Бринеллю (*HB*) есть отношение нагрузки, действующей на шаровой индентор, к площади шаровой поверхности отпечатка в формуле

$$HB = \frac{F}{\pi D^2} \left[\frac{2}{1 - \sqrt{1 - (d/D)^2}} \right].$$

Площадь отпечатка *S* определяется и по глубине вдавливания индентора *h* (без снятия нагрузки): $S = \pi Dh$.

При определении твердости по Бринеллю шариком с $D = 10$ мм под нагрузкой $F = 30$ кН и времени выдержки $\tau = 10$ с число твердости записывают как *HB400*. При использовании других условий испытания индекс *HB* дополняют цифрами, указывающими диаметр использованного шарика, нагрузку и продолжительность выдержки.

Для определения *HB* используют шаровой индентор, изготовленный из стали с твердостью не менее 8500 МПа, различного диаметра, требования к которому регулируются соответствующим стандартом проведения данного вида испытаний. Методом Бринелля можно испытывать материалы с твердостью от *HB8* до *HB450*. При большей твердости образца шарик-индентор подвергается пластической деформации на величину, превышающую стандартизованный допуск.

Из формулы для определения числа HB следует, что для получения одинаковых значений HB одного и того же образца при использовании шариков разного диаметра необходимо постоянство отношений F / D^2 и d / D (условие геометрического подобия отпечатков при использовании шарового индентора). Однако на практике такого постоянства добиться невозможно. Отношение d / D поддерживают в пределах 0,2–0,6. Для того чтобы получить отпечаток оптимальных размеров, необходимо правильно подобрать соотношение между нагрузкой и диаметром шарика, которые регламентированы стандартом.

Основным недостатком метода Бринелля является отсутствие геометрического подобия отпечатков, что делает нестрогим количественное сопоставление чисел твердости разных материалов, полученных при разных значениях отношений d / D . Для устранения этого недостатка Мейер предложил определять число твердости как отношение нагрузки к площади проекции отпечатка с учетом влияния нагрузки на диаметр отпечатка: $F = ad^n$, где a и n – константы материала. Число твердости по Мейеру может быть определено как

$$HM = \frac{F}{\pi d^2/4} = \frac{4a}{\pi} d^{n-2}.$$

В данной формуле константа a равна силе вдавливания шарика, если диаметр его отпечатка составляет 1 мм. Величина a зависит от материала образца и диаметра шарика D . С увеличением D глубина отпечатка уменьшается; следовательно, уменьшается объем вытесненного шариком металла и сила вдавливания $F = a$. Константа n не зависит от D , определяется в основном коэффициентом деформационного упрочнения и меняется в диапазоне 2–2,6.

Число твердости – более строгая характеристика возникающих под индентором напряжений. С ее помощью определяют среднее контактное давление, действующее на поверхности отпечатка. При расчете HM нагрузку относят к площади проекции восстановленного отпечатка (после снятия нагрузки). В этом смысле HM можно рассматривать как характеристику истинных напряжений в лунке, в то время как HB является характеристикой условных напряжений, при расчете $HB = F/\pi Dh$ нагрузку относят к площади поверхности невосстановленного отпечатка.

Число твердости по Мейеру не получило широкого распространения в массовых испытаниях. Величина HB остается основной характеристикой твердости при статическом вдавливании шарового индентора. Для достаточно пластичных материалов ее физический смысл соответствует условному пределу прочности при растяжении.

Для многих металлов и сплавов между HB и $\sigma_{\text{п}}$ существует линейная связь: $\sigma_{\text{п}} = x \cdot HB$, где x — коэффициент ($0 < x < 1$). Например, для латуни $x = 0,45$, для большинства сталей $x = 0,33$. У малопластичных металлов и сплавов корреляция HB и $\sigma_{\text{п}}$ может отсутствовать. Однако следует учитывать, что механические характеристики материала являются интегральными всего испытываемого образца и зависят от его формы и условий испытаний. Значения твердости отражают свойства материала при локальном нагружении, поэтому полностью вывести интегральные свойства материала из локальных нельзя.

4.4.2. Твердость по Виккерсу

Данный метод второй по распространенности после метода Бринелля. При стандартном измерении твердости по Виккерсу в поверхность образца вдавливают алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ (рис. 4.17). После удаления нагрузки $F = 10\text{--}1000$ Н, действовавшей определенное время ($10\text{--}15$ с), измеряют диагональ отпечатка $d = (d_1 + d_2) / 2$, оставшегося на поверхности образца. Число твердости по Виккерсу (HV) определяют делением нагрузки в килограммах на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка: $S = (d^2/2)(1/\sin \alpha/2)$, мм²:

$$HV = (2F \sin \alpha/2) / d^2 = 1,854 F / d^2.$$

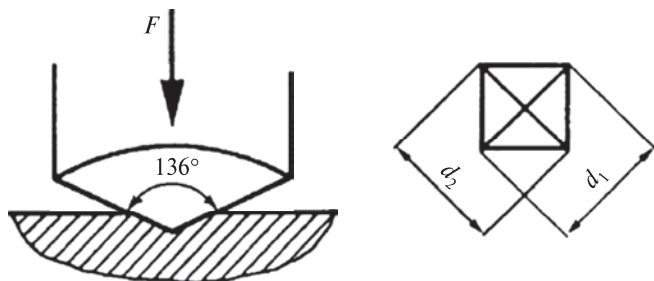


Рис. 4.17. Измерение твердости по Виккерсу

Если число твердости выражают в мегапаскалях, то после него указывают единицу измерения (например, $HV = 3200$ МПа).

Измерив диагональ d восстановленного отпечатка и зная использованную нагрузку F , можно найти число твердости по специальным таблицам, составленным с использованием этой формулы.

Относительно небольшие нагрузки и малая глубина вдавливания индентора обуславливают необходимость более тщательной подготовки поверхности, чем при измерении твердости по Бринеллю. Образцы для замера HV , как правило, отполированы, и их поверхность должна быть свободна от наклепа.

Обычно $d < 1$ мм, т. е. размеры отпечатка при определении твердости по Виккерсу, как правило, значительно меньше, чем по методу Бринелля. При грубой структуре образца это может вызвать больший разброс значений HV в разных его точках по сравнению с разбросом HB . Для получения достоверных средних значений HV необходимо делать на каждом образце не менее пяти — десяти измерений.

Физический смысл числа твердости по Виккерсу аналогичен HB . Величина HV тоже является усредненным условным напряжением в зоне контакта «индентор — образец» и характеризует обычно сопротивление материала значительной пластической деформации.

Числа HV и HB близки по абсолютной величине. Данное обстоятельство обусловлено равенством угла при вершине пирамиды углу между касательными к шарiku для случая «идеального» отпечатка с $d = 0,375D$. Однако $HB \approx HV$ только до 400—450 HV . Выше этих значений метод Бринелля дает искаженные результаты из-за остаточной деформации стального шарика. Алмазная пирамида в методе Виккерса позволяет определять твердость практически любых металлических материалов. Еще более важное преимущество данного метода — геометрическое подобие отпечатков при любых нагрузках. Таким образом, возможно строгое количественное сопоставление чисел твердости HV любых материалов, испытанных при различных нагрузках.

4.4.3. Твердость по Роквеллу

При измерении твердости по Роквеллу индентор — алмазный конус с углом при вершине 120° и радиусом закругления 0,2 мм или стальной шарик диаметром 1,5875 мм (1/16 дюйма) — вдавливаются в образец под действием двух последовательно прилагаемых нагрузок: предварительной F_0 и общей $F = F_0 + F_1$, где F_1 — основная нагрузка.

Число твердости по Роквеллу измеряют в условных единицах, оно служит мерой глубины вдавливания индентора под определенной нагрузкой.

Для того чтобы определить твердость по Роквеллу, индентор сначала вдавливают в поверхность образца под предварительной нагрузкой F_0 , которую не снимают до конца испытания в целях обеспечения его повышенной точности, так как это исключает влияние вибраций и тон-

кого поверхностного слоя. Под нагрузкой F_0 индентор погружают в образец на глубину h_0 . Затем на образец подают полную нагрузку $F = F_0 + F_1$ и увеличивают глубину вдавливания. Последняя после снятия основной нагрузки F_1 (когда на индентор вновь действует только предварительная нагрузка F_0) определяет число твердости по Роквеллу (HR). Чем больше глубина вдавливания h , тем меньше HR (рис. 4.18).

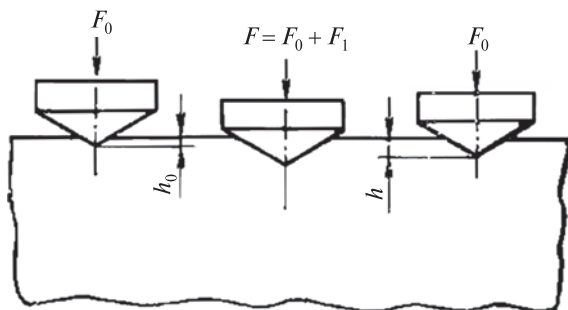


Рис. 4.18. Измерение твердости по Роквеллу

При использовании в качестве индентора алмазного конуса твердость по Роквеллу определяют по двум «шкалам» — A и C . Число твердости выражается формулой

$$HRC(HRA) = 100 - e_h,$$

где $e_h = (h - h_0)/0,002$ (0,002 мм — цена деления шкалы индикатора твердомера Роквелла).

Таким образом, единица твердости по Роквеллу — безразмерная величина, соответствующая осевому перемещению индентора на 0,002 мм.

При использовании в качестве индентора стального шарика число твердости HR определяют по шкале B по формуле

$$HRB = 130 - e_h.$$

Для каждой шкалы используется свой набор нагрузок F_0 и F_1 , который регламентирован соответствующим стандартом. Числа твердости по Роквеллу записываются как $HRC60$, $HRA75$ и т. д. По шкале A измеряют твердость в пределах 70–85, чему приблизительно соответствуют $HV390$ –900, по шкале B — 25–100 ($HV60$ –240), по шкале C — 20–67 ($HV240$ –900).

Из методики определения твердости по Роквеллу видно, что это еще более условная характеристика, чем HB . Наличие различных шкал твердости, определяемой без геометрического подобия отпечатков, условный и безразмерный численный результат испытания, сравни-

тельно низкая чувствительность делают метод Роквелла средством быстрого упрощенного технического контроля. В заводских условиях его ценность велика благодаря простоте, высокой производительности, отсчету чисел твердости прямо по шкале прибора, возможности полной автоматизации испытания.

4.4.4. Сопоставление значений твердости

Числа твердости, полученные разными методами статического вдавливания индентора, связаны между собой. Зная, например, значение твердости по Бринеллю, можно перевести его с некоторым приближением в число твердости по Виккерсу или Роквеллу. Числа твердости по разным методам можно определить на одном универсальном приборе при смене индентора и грузов.

Вместе с тем при сопоставлении значений твердости, полученных различными методами, необходимо учитывать, что приводимые в различных источниках таблицы или зависимости для такого сопоставительного перевода являются чисто эмпирическими. Физического смысла такой перевод лишен, так как при вдавливании с разной нагрузкой различных по форме и размерам инденторов твердость определяется при совершенно различных напряженных состояниях материала. Даже при одном и том же способе измерения твердости ее значение сильно зависит от нагрузки: при меньших нагрузках значения твердости получаются более высокими (рис. 4.19).

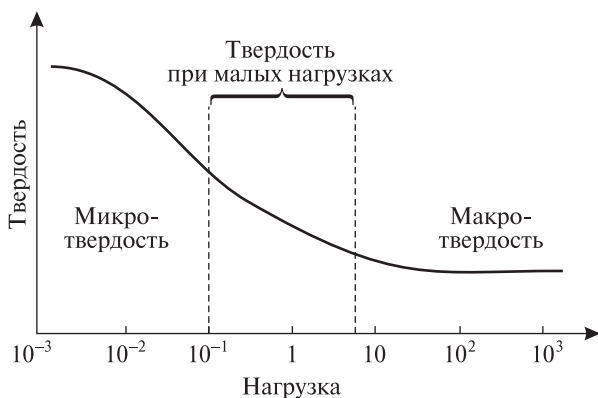


Рис. 4.19. Зависимость твердости по Виккерсу (HV) от испытательной нагрузки (H)

Таким образом, пользоваться переводом чисел твердости, полученных разными методами, следует лишь для предварительной оценки относительного изменения свойств материала. Тем не менее в ряде конкретных случаев и для одного и того же или очень близких по свойствам и структуре материалов такой перевод может оказаться достаточно корректным.

4.4.5. Микротвердость

Метод определения микротвердости предназначен для оценки твердости очень малых (микроскопических) объемов материалов: мелких деталей, тонких поверхностных слоев, покрытий, отдельных фаз или структурных составляющих сплавов и т. д.

В качестве индентора при измерении микротвердости чаще всего, как и в случае определения твердости по Виккерсу, используют правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° . Ее плавно вдавливают в образец при нагрузках 0,05–5 Н. Число микротвердости H_V определяют по той же формуле, что и твердость по Виккерсу, и часто выражают в МПа (ГПа). В качестве инденторов могут быть использованы алмазные наконечники других форм.

Микротвердость массивных образцов измеряют на металлографических шлифах, приготовленных специальным образом. Глубина вдавливания индентора при определении микротвердости ($d/7$) составляет несколько микрометров и соизмерима с глубиной получаемого в результате механической шлифовки и полировки наклепанного поверхностного слоя, поэтому в целях получения корректных результатов его необходимо удалять. Для этого можно использовать электрополировку, отжиг готовых шлифов в вакууме или инертной атмосфере, а также глубокое химическое травление.

При измерении микротвердости расстояние между центрами соседних отпечатков должно быть не менее двух длин диагонали большего из них. Столько же должно составлять расстояние от центра отпечатка до края образца, длина диагонали первого — не более полуторной толщины последнего.

Фактически метод определения микротвердости является разновидностью метода Виккерса, которая отличается от него только использованием меньших нагрузок и, соответственно, меньшим размером отпечатка. Вследствие этого физический смысл числа микротвердости аналогичен H_V . Для гомогенных однофазных материалов с крупным зерном $H_V = HV$. Часто наблюдаемые отклонения от этого равенства, особенно в области $F < 0,05\text{--}0,1$ Н, объясняются в основном большими погрешностями из-

мерения микротвердости, источника которых выступают вибрация, инструментальные ошибки в измерении длины диагонали отпечатка, неидентичность условий ручного нагружения, искажения структуры поверхностного слоя и др. По мере уменьшения нагрузки все погрешности возрастают, поэтому не рекомендуется работать с нагрузками, которые дают отпечатки с $d < 8-9$ мкм. Использование приставок для автоматического нагружения, всемерное устранение вибраций, тщательная отработка методики приготовления шлифов позволяют свести ошибки в определении числа микротвердости к минимуму.

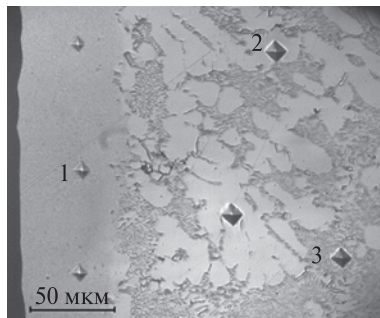


Рис. 4.20. Поперечное сечение образца алюминиевого сплава, содержащего 12 % Si, поверхностный слой которого модифицирован воздействием плазменного потока

Как уже отмечалось, одно из применений метода определения микротвердости — возможность оценить твердость отдельных фаз и структурных составляющих. На рис. 4.20 представлена фотография поперечного сечения образца алюминиевого сплава, содержащего 12 % Si, поверхностный слой которого (слева) модифицирован воздействием плазменного потока. Размеры отпечатков отличаются в модифицированном плазмой слое (отпечаток 1) и в областях объема сплава, содержащих разные структурные составляющие: зерна твердого раствора Al(Si) (отпечаток 2) и эвтектику (механическую смесь) Al—Si (отпечаток 3). Определение числа микротвердости методом Виккерса показывает, что в модифицированном слое $H_\gamma = 2,2$ ГПа, в зерне Al(Si) $H_\gamma = 1$ ГПа и в эвтектике Al—Si — $H_\gamma = 1,2$ ГПа.

4.4.6. Методы царапания и динамические способы оценки твердости

Суть *метода царапания* заключается в нанесении царапины на поверхности образца алмазным или другим недеформирующимся индентором, находящимся под постоянной нагрузкой. Метод не стандартизован, и на практике могут использовать различные критерии твердости царапанием $H_{ц}$. Часто за $H_{ц}$ принимают одну из следующих характеристик:

- 1) величину нагрузки F , при которой получается царапина заданной ширины (обычно $b = 10$ мкм);
- 2) ширину царапины при заданной нагрузке;

3) величину, обратно пропорциональную ширине или квадрату ширины царапины при определенной нагрузке: например $H_{ц} = 10000/b^2$ при $F = 0,3$ Н. Наиболее корректно оценивать число твердости царапанием как отношение вертикальной нагрузки F к проекции царапины на поверхности образца:

$$H_{ц} = \frac{F}{b^2/4} = 4F/b^2.$$

В данном случае единица измерения $H_{ц}$ получается такой же, как и других чисел твердости, определяемых при вдавливании индентора.

В качестве индентора используют либо конус с углом при вершине 90° (реже 120°), либо трех- или четырехгранную пирамиду. Образцы перед испытанием полируют. Для измерения ширины царапины, не превышающей обычно несколько десятков микрометров, применяют измерительный микроскоп.

Твердость методом царапания определяют в условиях местного разрушения металла, а не в условиях упругого или пластического деформирования. При образовании царапины металл сначала пластически деформируется, а затем, когда напряжения достигают величины, соответствующей сопротивлению разрушению (путем среза), происходит разрыв. Следовательно величина $H_{ц}$ не связана со способом подготовки поверхности. Она также характеризует износостойкость материала, его обрабатываемость резанием.

Из динамических методов определения твердости наиболее известен метод *упругого отскока бойка* (твердость по Шору). Твердость определяют при помощи бойка с алмазным наконечником, который падает на поверхность образца с фиксированной высоты. Энергия бойка расходуется на упругую и пластическую деформацию в месте удара и на последующее поднятие бойка. Чем выше подъем бойка после удара, тем меньшая энергия израсходована на деформацию образца и тем больше должна быть его твердость. Число твердости по Шору HSD измеряют в условных единицах, соответствующих высоте подъема бойка, причем $HSD = 100$ принято для закаленной на мартенсит эвтектидной инструментальной стали. В качестве индентора применяют алмазный наконечник в виде тела вращения с радиусом закругления рабочего конца $R = 1,0 \pm 0,1$ мм. Кратковременность соприкосновения бойка с образцом и простота метода делают его перспективным для оценки твердости при высоких температурах (>1400 К), когда существующие материалы инденторов уже не позволяют проводить статические испытания.

Из других динамических методов можно отметить способ ориентировочного определения твердости путем динамического вдавливания шарового или конического индентора. Принцип действия прибора состоит в том, что шарик или конус под действием наносимого вручную удара одновременно вдавливается в испытываемую поверхность и эталонный образец с известной твердостью.

Портативные приборы, основанные на динамических методах измерения твердости, имеют меньшую точность по сравнению со стационарными, однако позволяют измерять твердость как на различных изделиях, так и на крупных заготовках, элементы конструкций которых трудно поместить на стандартный стационарный твердомер.

5 РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ. НАНООБЪЕКТЫ

Научный и практический интерес к наноматериалам связан с *размерным эффектом*, который проявляется в зависимости какого-либо свойства твердого тела от его геометрических размеров. В этом случае открывается возможность создавать материалы с заданными свойствами, изменяя лишь их размер.

Изменение свойств прежде всего связано с соотношением геометрических размеров материала и характерной длиной одного из физических свойств, например длиной свободного пробега носителей заряда, длиной волны де Бройля, диффузионной длиной. Изменение свойств материалов также может быть результатом возрастания вклада поверхностной энергии объекта.

В зависимости от того, в каком количестве пространственных направлений проявляется размерный эффект, нанобъекты делят на следующие классы:

- *наночастицы и кластеры* — размерный эффект проявляется по всем трем направлениям. Кластеры отличаются от наночастиц отсутствием пространственной симметрии в расположении атомов, т. е. отсутствием кристаллической решетки;
- *нанонити, или нанопроволоки*, — размерный эффект проявляется в двух пространственных направлениях, но свойства в третьем измерении совершенно не зависят от его величины (длины нити);
- *тонкие пленки* — размерный эффект проявляется только в одном направлении, как правило, перпендикулярно поверхности пленки;
- *объемные наноматериалы* — объекты макроскопических размеров, состоящие из структурных единиц (кристаллических зерен, внедренных наночастиц), обладающих размерным эффектом.

Размерные эффекты могут быть описаны как с классической, так и с квантовой точки зрения. Согласно первой макроскопические свой-

ства и характеристики веществ создаются макроскопическими массами, зарядами, токами, которые сосредоточены в объемах, намного больших по сравнению с размерами атомов. Периоды изменения этих свойств также должны значительно превосходить характерное время внутриатомных процессов.

Возникновение квантовых размерных эффектов наблюдается, когда геометрические размеры материала становятся сравнимыми с длиной волны де Бройля движущегося электрона:

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Если речь идет о металлических наночастицах, то квантовый размерный эффект связан с изменением расстояния между энергетическими уровнями электронов, по мере уменьшения числа которых в наночастице расстояние между энергетическими уровнями растет и становится соизмеримым с тепловой энергией. Если число атомов в изолированной частице равно N , то расстояние δ между энергетическими уровнями электронов может быть оценено как

$$\delta \sim \frac{E_F}{N},$$

где E_F — энергия Ферми, которую можно сравнить с тепловой энергией kT .

Вышесказанное позволяет оценить размер частицы, при котором начинают проявляться квантовые размерные эффекты. Для металлов энергия Ферми составляет приблизительно 10 эВ, при комнатной температуре 300 К величина δ , равная kT , составляет 0,025 эВ. Из этих данных следует, что такая частица должна содержать около 400 атомов, что соответствует диаметру частицы 2 нм. Таким образом, при рассмотрении нанобъекта размером более 2 нм проявлением квантовых размерных эффектов можно пренебречь.

Одной из отличительных особенностей наносостояния является наличие больших площадей границ раздела или поверхности в материале. Данная характеристика находит свое отражение в термодинамическом рассмотрении сред. Как известно из классической термодинамики, изменение внутренней энергии системы dU определяется количеством поступающей в нее теплоты δQ и совершенной ее работы δA :

$$dU = \delta Q + \delta A.$$

Совершенная системой работа δA для наносред в целом определяется суммой работы по изменению объема против внешнего давления $p dV$ и работой по созданию новой поверхности против сил поверхностного

натяжения $-\sigma ds$ (знак « $-$ » указывает на увеличение энергии системы при увеличении площади поверхности). Тогда изменение внутренней энергии

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds.$$

Используя термодинамические преобразования, можно получить выражение для изменения энергии Гиббса, которая наиболее часто используется для описания систем в переменных $p - T$:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds.$$

Если система находится при постоянной температуре и давлении, то увеличение энергии Гиббса в наносредах происходит за счет роста свободной поверхности:

$$dG = \sigma ds.$$

Полученное соотношение показывает, что наносреды, по сравнению с материалами в массивном состоянии, при прочих равных условиях обладают большей энергией на величину σds . При постоянных температуре и давлении энергия нанообъекта может уменьшиться за счет сокращения площади поверхности. Следовательно, дисперсные фазы, стремясь уменьшить свою энергию, должны самопроизвольно укрупняться.

Таким образом, можно сделать вывод, что отличие свойств наноматериалов от массивных объектов в значительной степени вызвано увеличением роли поверхности при уменьшении их линейных размеров. В случае массивных материалов доля объемных атомов существенно выше доли атомов, которые находятся на поверхности, и поэтому поверхностными эффектами в таких системах можно пренебречь.

Определим долю поверхностных атомов в зависимости от размера частицы. Для этого предположим сферическую форму частицы с радиусом R_0 . На поверхности наночастицы располагаются атомы, которые вносят вклад в поверхностные эффекты. Особенность таких атомов состоит в том, что они имеют большую долю некомпенсированных связей, а учитывая, что межатомное взаимодействие в кристаллической решетке распространяется на несколько атомных периодов, можно предположить, что такой слой поверхностных атомов составляет около 1 нм. Допустим, что R_1 — радиус внутренней части наночастицы, т. е. части без поверхностного слоя. Тогда объем всей наночастицы V_0 и ее внутренней части V_1 могут быть рассчитаны как

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3,$$

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi R_1^3.$$

Разница данных объемов определяет объем поверхностного слоя наночастицы:

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi (R_0^3 - R_1^3).$$

Пусть данный объем ΔV составляет некоторую часть α от общего объема наночастицы:

$$\Delta V = \alpha V_0,$$

$$\frac{4}{3} \pi (R_0^3 - R_1^3) = \alpha \frac{4}{3} \pi R_0^3,$$

$$R_0^3 - R_1^3 = \alpha R_0^3,$$

$$(1 - \alpha) R_0^3 = R_1^3.$$

Отсюда можно найти долю поверхностного объема как функцию размера частицы:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^3.$$

Связь между радиусом частицы и радиусом упорядоченной внутренней части может быть записана через толщину приповерхностного слоя h :

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R_0 - h}{R_0} \right)^3 = 1 - \left(1 - \frac{h}{R_0} \right)^3 \approx 1 - 1 + 3 \frac{h}{R_0} = 3 \frac{h}{R_0}.$$

В табл. 5.1 приведены значения доли поверхностного объема наночастицы.

Таблица 5.1

**Доля поверхностных атомов (α)
в наночастицах различного радиуса**

Радиус частицы	α , %
30 мкм	0,01
3 мкм	0,1
300 нм	1
30 нм	10
5 нм	50

При рассмотрении частиц радиусом 50 нм и менее нельзя пренебрегать поверхностными эффектами, так как доля поверхностных атомов для таких частиц весьма существенна.

Влияние поверхностной энергии в наночастице аналогично давлению Лапласа над изогнутой поверхностью жидкой капли. Исходя из этого предположения, можно заключить, что на сферическую наночастицу радиусом R действует дополнительное давление Δp , которое стремится сжать частицу:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}.$$

За счет такого сжатия наночастицы ее же поверхностью происходит изменение равновесного параметра решетки, т. е. размерного эффекта для параметра решетки.

Пусть a_0 — параметр решетки в массивном материале в отсутствие размерного эффекта. При переходе к наночастице параметр решетки становится зависимым от размера частицы $a(R)$. В этом случае можно говорить о деформации кристаллической решетки, относительная величина которой определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{a(R) - a_0}{a_0}.$$

Полученное значение относительной деформации решетки может быть выражено через относительную деформацию всей частицы:

$$\varepsilon = \frac{dR}{R} = \frac{dD}{D},$$

где dR и dD — изменение радиуса и диаметра частицы соответственно; D — диаметр частицы.

Объем частицы

$$V = \frac{\pi D^3}{6}, \quad (5.1)$$

а изменение объема

$$dV = \frac{\pi}{2} D^2 dD. \quad (5.2)$$

Разделив изменение объема (5.2) на объем частицы (5.1), получаем связь между относительным изменением объема наночастицы и относительным изменением ее радиуса:

$$\frac{dV}{V} = 3 \frac{dD}{D}.$$

Поскольку действие избыточного поверхностного давления происходит одинаково со всех сторон частицы, для описания ее упруго-деформированного состояния используем закон Гука для всестороннего сжатия:

$$p = -K \frac{dV}{V},$$

где K — модель всестороннего сжатия, которое, будем полагать, не зависит от размера частицы.

Тогда

$$p = -3K\varepsilon = -3K \frac{a(R) - a_0}{a_0};$$

$$\frac{2\sigma}{R} = -3K \frac{a(R) - a_0}{a_0}.$$

Отсюда легко получить зависимость параметра решетки от радиуса наночастицы $a(R)$:

$$a(R) = a_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{3KR} \right). \quad (5.3)$$

Полученное выражение (5.3) определяет размерный эффект для параметра решетки в наночастице. Если $R \rightarrow \infty$, то $a \rightarrow a_0$. Предельный переход к бесконечно малому параметру решетки в данном случае не имеет физического смысла, так как параметр решетки является характеристикой кристаллической структуры, которая начинает формироваться при некотором минимальном критическом значении размера наночастицы. При меньших значениях радиуса частицы ее структура является аморфной, без определенного параметра решетки.

6 ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

6.1. Общие представления о нанокристаллических материалах

Быстрорастущий интерес к изучению и технологии получения нанокристаллических объемных материалов и покрытий выступает следствием их особых механических свойств, которые открывают новые возможности для применения. Данные механические свойства обусловлены двумя основными факторами — границами раздела и наноразмерным масштабом структуры, которые являются структурными особенностями нанокристаллических материалов, где объемная доля межзеренной фазы чрезвычайно высока, а размер зерна d не превышает 100 нм. Например, объемные нанокристаллические материалы часто демонстрируют чрезвычайно высокую прочность, сверхтвердость и хорошее сопротивление усталости, необходимые для разнообразных применений.

В то же самое время в большинстве случаев нанокристаллические материалы при комнатной температуре обладают низкой пластичностью при растяжении, что существенно снижает их практическую ценность. Однако недавно проведенные исследования показали повышение их пластичности и даже сверхпластичности при растяжении.

Учитывая приведенные экспериментальные данные, можно прогнозировать, что нанокристаллические материалы, обладающие уникальным сочетанием высокой прочности и хорошей пластичности, станут идеальными для широкого круга конструкционных и функциональных применений.

Удовлетворяя вышеуказанным обязательным требованиям, различные нанокристаллические материалы с одним и тем же средним размером зерна могут иметь определенные отличия в структуре, которые зависят как от свойств материала, так и от особенностей технологии его изготовления.

Сюда следует отнести характерную форму зерен, их вид распределения по размерам, композитную или некомпозитную структуру; в нанокompозитах — форму наночастиц, наличие или отсутствие технологических дефектов, доминирующий тип и структуру границ зерен и фаз. Особенности структуры, чувствительность к характеристикам материала и параметрам технологии его получения, а также влияние на деформационное поведение конструкционных нанокристаллических материалов формируют зависимости вида «изготовление — структура — свойства», которые чрезвычайно важны для работоспособности этих материалов. Определение данных зависимостей, особенно тех из них, которые позволяют оптимизировать прочность и пластичность, — очень сложная задача, поскольку для ее решения необходимо точно знать множество параметров структуры, а также понимать, как они связаны с технологией получения, фазовым составом и механическими свойствами нанокристаллических материалов. Решение этой задачи является предметом интенсивных междисциплинарных научных исследований, включающих экспериментальное изучение, компьютерное моделирование и теоретический анализ.

В последние годы достигли существенного прогресса в экспериментальном изучении структуры и ее эволюции при деформировании нанокристаллических материалов. Однако часто встречаются ситуации, когда из-за высоких требований к точности измерений на атомном и наноразмерном уровнях современные экспериментальные методы не позволяют однозначно определить особенности нанокристаллической структуры и действующие механизмы деформации. В таких случаях для понимания фундаментальной природы механических свойств нанокристаллических материалов очень важны аналитические теоретические модели и компьютерное моделирование структуры, пластической деформации и процессов разрушения в этих материалах.

В основе аналитических теоретических моделей структуры и механических свойств объемных нанокристаллических материалов лежат как традиционные методы анализа, используемые для описания обычных крупнозернистых поликристаллов и композитов, так и новые теоретические концепции, учитывающие структурные особенности и их влияние на механические свойства нанокристаллических материалов. В частности, используют геометрические и континуальные модели нанокристаллических структур и их механических свойств. Первые описывают структурную геометрию зерен (кристаллитов), поверхностей раздела между твердыми телами (границ зерен и фаз) и их ансамблей в нанокристаллических материалах с учетом наноразмерных эффектов. Дефекты в зернах и на поверхностях раздела рассматриваются как локальные нарушения трансляционной и/или ротационной симметрии кристалличе-

ской решетки и поверхностей раздела. Континуальные модели строятся на основе результатов геометрических моделей и/или атомного моделирования нанокристаллических структур. В рамках этих моделей дефекты, границы зерен и фаз описывают как источники полей внутренних напряжений и носители пластического течения, определяющие эволюцию структуры, пластическую деформацию и процессы разрушения при механическом нагружении нанокристаллических материалов.

В континуальных моделях дефектов в твердых телах обычно используют традиционные методы теории упругости. Кроме того, при анализе диффузионных процессов и когда существенны ядра дефектов, применяют соответственно диффузионные уравнения и методы градиентной теории упругости. В целом континуальные модели позволяют установить связь между атомными и наноразмерными структурами нанокристаллических материалов, а также с их макроскопическими механическими характеристиками. Особое внимание здесь уделяют структурным трансформациям дефектов, пластическому течению и процессам разрушения на наноразмерном масштабном уровне, который является определяющим для нанокристаллических материалов. При совместном описании механизмов пластической деформации и разрушения, действующих в таких материалах, первым шагом становится построение основанной на геометрических представлениях модельной конфигурации дефектов, которые служат носителями пластического течения и вызывают разрушение на наноуровне. На следующей стадии в рамках континуальной модели проводят анализ трансформаций и/или эволюции этой дефектной конфигурации под действием механического нагружения. По результатам совместного геометрического и континуального теоретического исследования оценивают макроскопические механические характеристики нанокристаллических материалов.

Для нанокристаллических материалов характерна высокая плотность дефектов и границ раздела уже в состоянии «вакуума», т. е. в состоянии с наименьшим значением свободной энергии или другого подходящего термодинамического потенциала. В этом случае понятие возбужденного состояния и разницу между возбужденным и «вакуумным» состояниями следует трактовать и описывать в терминах трансформаций этих дефектов и границ раздела. Ограниченность аналитических теоретических моделей естественным образом связана с тем, что с их помощью изучаются типичные структуры, дефектные конфигурации и процессы. Нетипичные структуры, дефектные конфигурации и процессы обычно не принимаются во внимание, несмотря на то что они иногда могут играть существенную роль. Кроме того, аналитические теоретические модели не всегда эффективны при одновременном описании структур и процессов

на различных масштабных уровнях. Ввиду этого для подтверждения результатов аналитических моделей всегда требуется сравнение с экспериментальными данными и результатами атомного моделирования. Наиболее эффективным средством изучения очень сложных многомасштабных процессов, формирующих уникальные механические свойства нанокристаллических материалов, является комбинированный подход, сочетающий экспериментальные, теоретические и компьютерные исследования.

В последние годы были получены результаты по атомному моделированию механизмов деформации и разрушения, действующих в нанокристаллических материалах. Они появились благодаря резкому повышению за прошедшие десятилетия быстродействия компьютерных процессоров и развитию архитектуры параллельных вычислений. Оказалось, что наиболее эффективным для атомного моделирования нанокристаллических структур в процессе пластической деформации стал метод молекулярной динамики. С его помощью было смоделировано поведение различных нанокристаллических структур под действием механической нагрузки в режиме реального времени. В методе молекулярной динамики используются уравнения Ньютона для систем, состоящих из миллионов атомов, взаимодействия между которыми рассчитываются через специально подобранные потенциалы межатомной связи. Данный подход учитывает ангармонизм кристаллической решетки и очень неоднородные внутренние напряжения в деформированных атомных структурах.

Вместе с описанными возможностями имеются и фундаментальные ограничения метода молекулярной динамики, такие как чрезвычайно малые промежутки времени, в течение которых удастся моделировать поведение атомной системы в режиме реального времени, и обоснованность выбранных потенциалов межатомного взаимодействия. Например, типичные значения длительности деформации при названном методе составляют около 10 нс. Для большинства экспериментов по пластической деформации нанокристаллических материалов с типичными скоростями деформирования в пределах от 10^{-5} до 10^3 с^{-1} значения времени моделирования достаточно низкие. Как следствие, результаты компьютерного моделирования процессов деформации в нанокристаллических структурах спорны. В частности, очень высокая скорость деформации, используемая при молекулярно-динамическом моделировании, вряд ли позволяет учесть термически активированные процессы, которые часто играют очень важную роль в деформации и разрушении различных материалов, особенно при средних и высоких температурах. Межатомные связи описывают через эмпирические или полуэмпирические потенциалы взаимодействия. Их пригодность обычно проверяют при моделировании бездефектных твердых тел, когда непарный характер электронной

связи между атомами и ее сложные изменения вблизи дефектов кристаллической решетки учитываются не полностью. Кроме того, большинство атомных моделей созданы для моноатомных наноструктурных твердых тел. Их применение для анализа эволюции полиатомных и композитных наноструктур ограничено сложностью корректного описания потенциалов межатомного взаимодействия в случае двух или более сортов атомов. Тем не менее молекулярно-динамическое моделирование пластической деформации нанокристаллических материалов дает важную информацию о возможных структурных превращениях, происходящих в механически нагруженных структурах. Данный подход считается одним из эффективных методов науки о наноматериалах. Ожидается, что в будущем он будет быстро прогрессировать по мере развития технических средств и программного обеспечения для компьютерного моделирования.

6.2. Структурные особенности нанокристаллических материалов

В зависимости от фазового состава нанокристаллические материалы можно разделить на монофазные и композитные. Ниже рассмотрим их характерные структурные особенности.

Монофазные нанокристаллические материалы — это однородные по составу твердые тела, состоящие из разделенных границами нанозерен (нанокристаллитов), имеющих характерный размер $d < 100$ нм и обладающих кристаллической структурой. Кристаллические решетки зерен разориентированы относительно друг друга, поэтому соседние зерна разделяются плоскими или фасетированными слоями толщиной около 1 нм, которые отражают геометрическое несовпадение соседних разориентированных кристаллических зерен. Атомная структура и свойства их границ отличаются от структуры и свойств самих зерен. Границы их соединяются в тройных стыках, которые представляют собой трубчатые области диаметром около 1–2 нм. Тройные стыки рассматриваются как линейные дефекты, структура и свойства которых отличаются от структуры и свойств тех границ зерен, к которым они примыкают. Из-за достаточно малого размера зерен доля материала, приходящегося в нанокристаллических телах на границы зерен и их тройные стыки, очень высока. Это одна из определяющих структурных особенностей нанокристаллических материалов.

Наноразмерность зерен — другая определяющая структурная особенность нанокристаллических материалов. В большинстве случаев они состоят из приблизительно равноосных зерен, у которых размеры по

трем измерениям приблизительно равны. Однако встречаются и примеры другой геометрии зерен. Например, электроосажденные нанокристаллические материалы обычно состоят из столбчатых зерен, а нанокристаллические материалы, изготовленные криогенным размолом, обычно имеют удлиненные зерна с большеугловыми границами, содержащие равноосные субзерна, разделенные малоугловыми границами. Кроме того, в последние годы изготовили нанокристаллические материалы с бимодальной структурой, состоящей из приблизительно равноосных нанозерен и зерен микроскопических размеров.

Границы зерен также являются типичными структурными элементами обычных крупнозернистых поликристаллов, в которых объемная доля межзеренной фазы низка ($<1\%$).

Границы зерен в монофазных поликристаллических материалах — традиционный предмет экспериментальных и теоретических исследований в материаловедении и физике твердого тела. Из этих исследований хорошо известно, что структура и свойства границ зерен в поликристаллических телах существенно отличаются от структуры и свойств материала внутри них. В объеме зерен атомы формируют равновесные кристаллические решетки, соответствующие минимуму свободной энергии или другого подходящего термодинамического потенциала бесконечного кристалла. На границах зерна атомы располагаются более сложным и беспорядочным образом из-за ограничений, накладываемых смежными кристаллическими решетками разориентированных зерен.

По структуре границы зерен в крупнозернистых поликристаллах подразделяются на следующие основные виды: малоугловые и большеугловые периодические границы; неравновесные границы, содержащие ансамбли дефектов высокой плотности, и аморфные. Малоугловые периодические границы зерен характеризуются малыми углами разориентации (условно $<15^\circ$) между смежными зернами и представляют собой периодические ряды решеточных дислокаций. Названные границы — это тонкие слои толщиной около 1 нм, атомная структура которых очень отличается от структуры смежных кристаллических зерен. Названные границы обычно содержат периодические сетки зернограницных дислокаций с малыми векторами Бюргерса, которые являются векторами полной решетки наложений, характеризующими трансляционную симметрию границы зерна.

Подобные зернограницные дислокации называются равновесными, или собственными, зернограницными дислокациями, связанными с разориентировкой смежных зерен. Неравновесные границы зерен часто формируются в крупнозернистых поликристаллических материалах при высокой степени деформации, когда границы зерен интенсивно по-

глощают решеточные дислокации. Помимо собственных зернограницных дислокаций, имеется высокая плотность «внешних» зернограницных дислокаций, возникающих в результате расщепления поглощенных решеточных дислокаций и других дефектов. Через некоторое время релаксации внешние зернограницные дислокации могут исчезнуть за счет аннигиляции с дислокациями противоположного знака и других трансформаций. В результате такого релаксационного процесса, интенсивность которого зависит от температуры, неравновесные границы зерен переходят в равновесные. Аморфные границы часто встречаются в керамических материалах с ковалентной связью, в которых химический состав границ отличается от состава смежных кристаллических зерен.

Приведем основные специфические особенности монофазных нанокристаллических материалов, отличающие их от обычных крупнозернистых поликристаллов:

- 1) размер зерна не превышает 100 нм;
- 2) объемная доля зернограницной фазы в нанокристаллических материалах намного выше, чем в крупнозернистых поликристаллах; она достигает 10 % и более в материалах, размер зерна в которых менее 10 нм;
- 3) границы зерен очень коротки; их длина не превышает 100 нм;
- 4) объемная доля тройных стыков границ зерен в нанокристаллических материалах намного выше, чем в крупнозернистых поликристаллах;
- 5) границы зерен в нанокристаллических материалах, изготовленных методами интенсивной пластической деформации и другими сильно неравновесными способами, имеют неравновесную структуру с высокой плотностью беспорядочно расположенных зернограницных дефектов.

Поскольку нанокристаллические материалы состоят из нанозерен, процессы, чувствительные к масштабу структуры, протекают в этих материалах иначе, чем в обычных крупнозернистых поликристаллах. Например, в нанозернах затруднено образование и движение решеточных дислокаций. Ввиду того что в нанокристаллических материалах высокая объемная доля зернограницной фазы, границы зерен кардинально влияют на свойства всего материала. Короткие границы зерен в нанокристаллическом материале приводят к определенным последствиям для их структурной геометрии и поведения.

Прежде всего, границы зерен в нанокристаллических материалах с мельчайшими нанозернами имеют характерную длину, близкую к периодам структуры периодических границ зерен в крупнозернистых поликристаллах. При этом границы нанозерен в их равновесном состоянии часто не могут считаться периодическими: они либо являются квазипериодическими, либо имеют структуру с неоднородностями в распределении зернограницных дислокаций в окрестностях тройных стыков.

Кроме того, границы нанозерен легко поддаются структурным трансформациям, связанным с изменением их длины и формы.

В частности, ускоренная локальная миграция границ зерен облегчает их рост и процессы зернограницного скольжения в нанокристаллических материалах. Однако здесь существует сильное упругое взаимодействие между соседними межзеренными границами, поскольку чрезвычайно малые расстояния между ними близки к характерным радиусам действия их полей напряжений. При таком взаимодействии в нанокристаллическом материале формируются зернограницные структуры, соответствующие минимуму упругой энергии ансамбля границ зерен. Низкоэнергетические ансамбли обладают определенной стабильностью структуры, поскольку для ее разрушения нужно преодолеть некоторый энергетический барьер. Данный фактор сдерживает рост зерен и другие процессы, связанные со структурными трансформациями границ зерен в нанокристаллических материалах.

Границы зерен образуют тройные стыки, распределенные в нанокристаллическом материале с высокой плотностью. В то же время структуры и свойства тройных стыков и примыкающих к ним границ зерен различаются. В частности, тройные стыки часто содержат дефекты, влияющие на структуру смежных границ зерен. Эксперименты, теоретический анализ и компьютерное моделирование показывают, что эти дефекты могут стимулировать структурные и химические превращения вблизи тройных стыков. Кроме того, диффузия по тройным стыкам протекает намного быстрее, чем зернограницная и объемная. В случае пластического течения по механизму зернограницного скольжения тройные стыки служат препятствиями и контролируют этот режим деформации. Влияние тройных стыков существенно в тех нанокристаллических материалах, в которых очень высока их объемная доля.

Структура и поведение монофазных нанокристаллических материалов сильно зависят от условий их получения. Для этого часто используют сильно неравновесные методы, вызывающие формирование на границах зерен так называемых внешних зернограницных дефектов, т. е. дефектов, которые не являются геометрически необходимыми для границ зерен. При этом плотность неравновесных границ зерен в нанокристаллических материалах оказывается намного выше, чем в обычных крупнозернистых поликристаллах. Неравновесные границы зерен с высокими плотностями внешних дефектов обладают особыми свойствами, которые отличаются от свойств равновесных границ зерен, содержащих только собственные дефекты. Считается, что неравновесные границы зерен приводят к необычным диффузионным свойствам и де-

формационному поведению нанокристаллических материалов, приготовленных методами интенсивной пластической деформации.

Композиционные наноматериалы — это неоднородные по составу твердые тела, в которых хотя бы одна из фазовых составляющих содержит наноразмерные зерна (нанокристаллиты). К типичным объемным представителям данных структур относят нанокристаллические композиты, которые могут состоять из примерно равноосных нанозерен разных фаз или из зерен одной фазы, разделенных границами, состоящими из материала другого химического состава (второй фазы); из крупных зерен одной фазы, встроенных в нанокристаллическую матрицу второй фазы; из крупных зерен одной фазы и наночастиц второй фазы по границам между крупными зернами первой; из нанокристаллитов одной фазы, встроенных в аморфную матрицу второй фазы; из зерен двух фаз, разделенных границами, состоящими из материала другого химического состава (третьей фазы).

Помимо объемных композиционных нанокристаллических материалов, существуют еще слоистые композиционные нанокристаллические структуры, включающие тонкие пленки и покрытия, осажденные на подложки. Материал подложки обычно отличается от материала (или материалов) тонкой пленки или толстого покрытия. Как следствие, слоистые нанокристаллические структуры представляют собой композиты, даже если тонкая пленка или толстое покрытие сделаны из монофазного материала. Их типичными представителями являются: монофазные нанокристаллические пленки или покрытия с приблизительно равноосными нанозернами на подложках из второй фазы; композиционные нанокристаллические пленки или покрытия, состоящие из примерно равноосных нанозерен двух фаз на подложках из третьей фазы; композиционные нанокристаллические пленки или покрытия, содержащие наночастицы второй фазы на подложках из третьей фазы; многослойные покрытия, состоящие из чередующихся нанокристаллических слоев разного химического состава на подложках.

Межфазные и межзеренные границы оказывают специфическое воздействие на механические и другие свойства композиционных нанокристаллических материалов. Первые всегда характеризуются геометрическим или фазовым несоответствием между кристаллическими решетками разных фаз, соприкасающихся на этих границах. В большинстве случаев для межфазных границ характерно как ориентационное, так и фазовое несоответствие между смежными кристаллитами. Кристаллическая структура и фазовый состав смежных твердых тел вызывают появление собственных дефектов на границах раздела между этими телами. В частности, эти собственные дефекты связаны с разориента-

цией решеток на границах зерен и обеспечивают частичную релаксацию напряжений несоответствия, возникающих из-за фазового несоответствия на межфазных границах.

Собственные дефекты существуют также и на межфазных границах в обычных крупнозернистых материалах, где они становятся относительно плоскими и достигают больших размеров, так что их обычно моделируют в виде бесконечных плоских границ. При этом ансамбли собственных межфазных дефектов в таких моделях рассматриваются в виде бесконечных периодических структур. Однако подобные теоретические представления о межфазных границах и их дефектах оказались бы слишком упрощенными в случае композиционных нанокристаллических материалов, в которых большинство межфазных границ изогнуты и коротки. Из-за их кривизны и малой длины в композиционных нанокристаллических материалах высока плотность тройных стыков данных границ, которые рассматриваются как дефекты специального типа, способные существенно влиять на свойства этих материалов.

Помимо фазового состава и геометрических характеристик структуры материала, на состояние ансамбля дефектов на межфазных границах сильно влияют условия изготовления композиционных нанокристаллических материалов. Как и монофазные, композиционные материалы часто изготавливают сильно неравновесными методами, что приводит к образованию на межфазных границах внешних дефектов, т. е. тех, которые не являются геометрически необходимыми для этих границ. По аналогии с определением неравновесных границ зерен естественно определить неравновесные межфазные границы как границы с высокой плотностью внешних дефектов. Считается, что такие неравновесные межфазные границы встречаются в нанокompозитах, изготовленных в сильно неравновесных условиях.

6.3. Процессы пластической деформации в нанокристаллических материалах

Нанокристаллические материалы представляют собой твердые тела, состоящие из нанозерен (нанокристаллитов с характерными размерами, не превышающими 100 нм), разделенных границами. Из-за высокой сложности процессов пластической деформации и разрушения в нанокристаллических материалах и ограниченной возможности получения экспериментальных данных на наноразмерном уровне некоторые из этих данных противоречивы, а другие допускают произвольное толкование.

Приведем основные факты, экспериментально наблюдаемые при механическом нагружении нанокристаллических материалов и признанные в качестве экспериментальных основ для развития теоретических концепций в этой сфере.

1. Предел текучести и микротвердость нанокристаллических материалов чрезвычайно высоки. Обычно они в 2–10 раз выше, чем соответствующие механические характеристики крупнозернистых поликристаллических материалов того же химического состава. Рекордные значения микротвердости (~70–100 ГПа) нанокристаллических композиционных покрытий одного порядка с микротвердостью алмаза (~70–90 ГПа).

2. В интервале малых значений размера зерна d (порядка 10 нм) зависимость предела текучести от d отклоняется от классического закона Холла – Петча. В области малых d для многих нанокристаллических материалов типична «обратная» зависимость Холла – Петча (разупрочнение с уменьшением размера зерна).

3. Нанокристаллические материалы обычно обладают низкой пластичностью в условиях растяжения при комнатной температуре. Однако недавно были изготовлены нанокристаллические материалы с очень низкой пористостью, с включениями дендритного вида и наноматериалы с бимодальной структурой, состоящие из нано- и микроскопических зерен, которые продемонстрировали существенную пластичность.

4. Некоторые нанокристаллические материалы в процессе растяжения проявляют сверхпластичность, причем обычно при меньших температурах и больших скоростях деформации, чем аналогичные крупнозернистые материалы. Для сверхпластической деформации нанокристаллических материалов характерны очень высокие значения напряжения течения, упрочнение на длительной первой стадии деформации и пластическая деформация до разрушения порядка сотен процентов.

Перечисленные экспериментальные факты свидетельствуют об уникальном макроскопическом деформационном поведении нанокристаллических материалов.

5. Решеточные дислокации — основные носители пластической деформации в обычных крупнозернистых поликристаллах — присутствуют в нанокристаллических материалах со средними и с относительно крупными по размеру зернами (средний размер зерна находится в интервале от $d_c = 10$ –30 нм до 100 нм). В нанокристаллических материалах с самыми мелкими зернами, где $d < d_c$, решеточные дислокации экспериментально обычно не наблюдают.

6. В деформированных нанокристаллических материалах встречаются повороты кристаллической решетки нанозерен.

7. Зернограничное скольжение вносит существенный вклад в сверхпластическую деформацию нанокристаллических материалов.

8. В деформируемых нанокристаллических материалах границы зерен испускают полные и частичные решеточные дислокации внутрь зерен. Кроме того, в нанокристаллических материалах экспериментально наблюдается деформационное двойникование, связанное с активностью частичных дислокаций.

9. С уменьшением размера зерна изменяется характер разрушения: от вязкого до хрупкого.

Очень высокие значения предела текучести объясняются влиянием границ зерен, препятствующих движению решеточных дислокаций — носителей пластического течения внутри зерен. Кроме того, в нанокристаллических материалах подавляется зарождение дислокаций на источниках Франка — Рида и на других обычных источниках дислокаций. Таким образом, измельчение зерен препятствует образованию и движению решеточных дислокаций, и предел текучести повышается. Данное утверждение согласуется с классическими представлениями об упрочняющем влиянии границ зерен в обычных крупнозернистых поликристаллах, которое описывается обычной зависимостью Холла — Петча. Однако при механическом нагружении нанокристаллических материалов происходят отклонения от обычной зависимости прочности от размера зерна в области очень малых зерен ($d < 30$ нм).

Описанная аномальная зависимость Холла — Петча является ярким проявлением специфических особенностей механического поведения нанокристаллических материалов.

На теоретическое описание аномальной зависимости Холла — Петча в нанокристаллических материалах были потрачены большие усилия. В ранних теоретических исследованиях преобладали модели материалов в виде композитов, состоящих из двух фаз: внутренних областей нанозерен и границ зерен. В этих моделях описание предела текучести с учетом макроскопических эффектов 1 и 2 строилось на основе правила смеси. При данном подходе предел текучести нанокристаллических материалов выражается в виде некоторой взвешенной суммы пределов текучести внутризеренной и зернограничной фаз, которая сильно зависит от объемной доли зернограничной фазы и, следовательно, от размера зерна d . Поскольку предполагается, что предел текучести зернограничной фазы ниже предела текучести внутризеренной фазы, то это правило смеси описывает отклонения от обычной зависимости Холла — Петча в соответствии с экспериментом. В таких моделях используют макроскопически усредненные характеристики и объемную долю зернограничной фазы в качестве основного параметра. В них не учитывают

наноразмерные эффекты, связанные с эволюцией дефектов и структурой границ зерен, они не годятся для объяснения новых макроскопических эффектов 3 и 4, описание которых, очевидно, требует учета дефектов и трансформаций зернограницных структур. В этом контексте модели, основанные на использовании правила смеси, слишком приблизительны.

В последние годы эффект отклонения от зависимости Холла — Петча и необычное деформационное поведение нанокристаллических материалов при самых малых размерах зерен в целом исследовались с помощью метода молекулярной динамики и путем разработки теоретических моделей, описывающих физические механизмы пластического течения в них с учетом трансформаций дефектов (решеточных и зернограницных дислокаций, вакансий) и структуры границ зерен. Из результатов молекулярно-динамического моделирования следует, что при уменьшении размера зерна ниже некоторого критического значения d_c (в зависимости от материала оно равно 10–20 нм) происходит смена механизмов пластической деформации: обычное скольжение решеточных дислокаций замещается механизмами, тесно связанными с границами зерен. При больших значениях d пластическая деформация осуществляется как за счет зернограницных процессов, так и путем дислокационной активности внутри зерен. При этом скольжение решеточных дислокаций внутри нанозерен производится частичными и полными дислокациями, которые испускаются и поглощаются границами зерен. Данный режим деформации считается переходным от зернограницной пластичности, доминирующей в самых мелкозернистых нанокристаллических материалах, к обычному скольжению решеточных дислокаций, преобладающему в крупнозернистых поликристаллах.

Одновременно с изучением смены механизмов пластичности компьютерное моделирование позволило исследовать зависимость предела текучести от размера зерна d .

В координатах Холла — Петча эта зависимость была приблизительно линейной в области больших зерен, а при размерах зерен ниже некоторого критического размера ($d_c \sim 15$ –20 нм) наблюдался переход к обратной зависимости Холла — Петча. Максимальное значение предела текучести, найденное при моделировании, соответствует критическому размеру зерна d_c , при котором происходит смена механизма пластической деформации.

Кроме того, одновременно с анализом смены механизма пластичности компьютерное моделирование процессов деформации при постоянном приложенном напряжении дало возможность проследить зависимость скорости деформации от размера зерна d . Оказалось, что скорость

пластической деформации достигает минимального значения (при $d = 18$ нм), когда происходит смена механизма названной деформации.

С помощью атомного моделирования установили, что в нанокристаллических материалах в качестве механизма зернограницной пластичности выступает зернограницное скольжение, которое здесь обычно происходит путем «тасования» атомов. При этом испускание границами зерен частичных и полных дислокаций интерпретируется как процесс аккомодации, сопровождающий данное скольжение. Кроме того, зернограницная деформация происходит вместе с такими аккомодационными процессами, как миграция границ зерен и их тройных стыков и перемещение свободного объема в границах зерен. Движение решеточных дислокаций внутри зерен остается основным механизмом деформации нанокристаллических материалов, который, из-за наноразмерных эффектов отличается от механизма, действующего в крупнозернистых поликристаллах. В контексте этой общей идеи, которая согласуется и с экспериментальными данными, и с результатами компьютерного моделирования, если доминирует механизм скольжения решеточных дислокаций, то измельчение зерна приводит к упрочнению крупнозернистого материала в соответствии с классической зависимостью Холла — Петча. Если же начинают работать деформационные механизмы, связанные с активным действием границ зерен, то измельчение зерен снижает прочностные образцы, как в случае нанокристаллическими материалами с малыми зернами (при $d < 30$ нм).

Рассматриваемые теоретические модели отличаются друг от друга тем, что в них учитываются разные механизмы зернограницной деформации и по-разному описывается их конкуренция с обычным скольжением решеточных дислокаций. К механизмам пластической деформации, которые ассоциируются с активной ролью границ зерен и наноразмерной структурой и способны эффективно конкурировать с механизмом скольжения решеточных дислокаций в нанокристаллических материалах, обычно относят зернограницное скольжение, зернограницную диффузионную ползучесть, стыковую диффузионную ползучесть и ротационную деформацию, происходящую за счет трансформаций зернограницных дисклиний и дислокаций.

Существует много теоретических моделей аномальной зависимости Холла — Петча, основанных на различных механизмах деформации, но в то же время согласующихся с экспериментальными данными по нанокристаллическим материалам. Таким образом, сравнение теоретических расчетов с экспериментальной аномальной зависимостью Холла — Петча не позволяет остановить выбор на какой-то одной из многих теоретических моделей, в которых на основе разных идей правильно описываются одни и те же экспериментальные данные.

6.4. Влияние границ раздела на скольжение решеточных дислокаций

Экспериментально зафиксированные отклонения от обычного деформационного поведения нанокристаллических материалов (в частности, от обычной зависимости Холла — Петча) объясняются тем, что уменьшение размеров зерен и образование высокой плотности их границ воздействуют на формирование скоплений решеточных дислокаций внутри зерен и на пересечение решеточными дислокациями их границ в таких материалах.

При выводе соотношения Холла — Петча в различных моделях границы зерен считаются барьерами для движения дислокаций. Кроме этого, в моделях одного типа поджатое к границе зерна дислокационное скопление создает концентрацию напряжений и активирует источники дислокаций в соседних зернах, осуществляя таким образом распространение дислокационного скольжения от зерна к зерну. В моделях другого типа границы зерен рассматриваются как барьеры, ограничивающие среднюю длину свободного пробега дислокаций и тем самым увеличивающие деформационное упрочнение, которое и приводит к зависимости Холла — Петча. Действие разнообразных процессов основано как на поведении дислокаций, так и без их участия. Возможно, что некоторые из них могли бы конкурировать друг с другом или усиливать деформацию.

Классическая модель дислокационного скопления справедлива, если число дислокаций в таком скоплении, учитывая малый размер зерна, не может быть очень большим. При совсем малых размерах зерен, когда в скоплении помещаются только две дислокации, действие этого механизма должно прекратиться. Дислокационные теории обычной модели Холла — Петча дают линейную зависимость предела текучести, только когда скопление содержит большое число дислокаций и при этом отсутствует массовое легкое срабатывание дислокационных источников. В данном случае с уменьшением размера зерна d предел текучести увеличивается, потому что скопления содержат меньше дислокаций, концентрация напряжения в голове скопления падает и требуется приложить большее напряжение, чтобы скомпенсировать это падение. Когда количество дислокаций уменьшается до одной, дальнейшее увеличение предела текучести становится невозможным и он достигает насыщения. Допустим, что источники легко активируются приложенным напряжением, не требуя его концентрации за счет формирования дислокационных скоплений, и при этом они действуют в каждом зерне. Тогда предел текучести имеет другую составляющую, которая оценива-

ется величиной порядка Gb/d (G — модуль сдвига, b — величина вектора Бюргерса полной решеточной дислокации), и должен расти пропорционально d^{-1} . Таким образом, при малом размере зерна предел текучести должен либо расти быстрее, чем по закону Холла — Петча, либо выходить на насыщение, но никак не падать.

Разработаны модели, в которых особое внимание уделяют влиянию размера зерна d на параметры скоплений решеточных дислокаций внутри зерна. Данные модели основаны на механизме скольжения решеточных дислокаций, в которых было учтено влияние границ зерен. Допустим, что плотность дислокаций $\rho(d)$ при любом размере зерна d , как обычно, пропорциональна квадрату предела текучести, и выведем выражение, связывающее ρ с d . При этом возможно, что границы зерен действуют в основном как стоки для дислокаций. Чем сильнее в подобной модели измельчается зерно, тем большее количество дислокаций поглощают его границы, что неизбежно ведет к падению плотности дислокаций и, следовательно, предела текучести, поскольку считается, что они жестко связаны. Описанная модель представляется продуктивной в своей основе, но нуждается в дальнейшей доработке.

Предложена модель, предполагающая, что энергия и свободный объем границ зерен уменьшаются по мере измельчения зерна. Это позволило бы дислокациям легче проникать сквозь границы и привело бы к разупрочнению нанокристаллических материалов. Предел текучести мелкозернистых материалов определяется из условия пересечения подвижных решеточных дислокаций с дислокационными сетками по границам зерен. Если считать, что линейное натяжение дислокаций зависит от размера зерна, должен существовать некоторый критический размер зерна, соответствующий переходу от перерезания дислокационной сетки к ее обходу по механизму Орована. Такой критический размер зерна соответствовал бы наблюдаемому на эксперименте переходу от обычного соотношения Холла — Петча к обратному при снижении размера зерна d .

Альтернативная модель учитывает роль стыковых дисклинаций — дефектов ротационного типа, формирующихся в тройных стыках границ зерен, — как источников и стоков для решеточных дислокаций, скользящих внутри зерен и осуществляющих пластическое течение нанокристаллических материалов. В рамках этой модели дислокации испускаются и поглощаются на противоположных тройных стыках, которые содержат дисклинации, сформировавшиеся там в процессе изготовления материала. Тогда предел текучести определяет взаимодействие зернограницных дисклинаций с подвижными решеточными дислокациями. Сами же дисклинации, испуская и поглощая другие, перемещаются

вблизи своих исходных позиций, соответствующихначальному недеформированному состоянию материала. Данная модель во многом напоминает модель дислокационно-дислокационных реакций в пластически деформированных аморфных твердых телах.

Несмотря на то что перечисленные теоретические модели обычно дают зависимости $\tau(d)$, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, все они исходят из следующего предположения: пластическая деформация в нанокристаллических материалах осуществляется за счет внутризеренного движения решеточных дислокаций. Между тем существуют ли на самом деле решеточные дислокации внутри нанозерен и играют ли они там аналогичную роль, что и в обычных крупнозерновых материалах?

Существование решеточных дислокаций в отдельных наночастицах и нанозернах, составляющих нанокристаллический материал, становится энергетически невыгодным, когда характерные размеры наночастиц или нанозерен оказываются меньше некоторого критического размера, который зависит от таких характеристик материала, как модуль сдвига и сопротивление решетки движению дислокаций. Неустойчивость дислокаций в нанобъемах связана с воздействием на них так называемых сил изображения, обусловленных упругим взаимодействием дислокаций, либо со свободной поверхностью наночастицы, либо с межзеренными границами, окружающими нанозерно. Об очень малом содержании подвижных дислокаций в нанозернах свидетельствуют наблюдения в электронном микроскопе. Вышеупомянутый вопрос возникает в том случае, если $d < 30$ нм, когда проявляется аномальная зависимость Холла — Петча. Однако модели, основанные на скольжении решеточных дислокаций, годятся для объяснения деформационного поведения нанокристаллических материалов, размер зерен которых $d \sim 30\text{--}100$ нм. В любом случае границы зерен служат основными источниками и стоками для решеточных дислокаций в нанокристаллических материалах.

6.5. Механизмы деформации, связанные с ускоренной диффузией по границам зерен

Механизмы деформации нанокристаллических материалов могут быть связаны с ускоренной диффузией по границам зерен и их тройным стыкам. При достаточно малых размерах зерна модель Холла — Петча, основанная на решеточных дислокациях, работать не может. Предполагается, что при таких размерах зерен основную роль в пластическом течении при комнатной температуре будет играть ползучесть Коббла, которая про-

исходит путем миграции зернограницных вакансий по границам зерен под действием гидростатического напряжения из областей растяжения в области сжатия. Скорость ползучести Кобла $d\varepsilon/dt$ определяется формулой

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 33D_{gb}a^3\delta\sigma\frac{d^{-3}}{kT},$$

где D_{gb} — коэффициент зернограницной диффузии; a — параметр кристаллической решетки; δ — толщина границы зерна; σ — напряжение течения; d — размер зерна; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

В случае ползучести Кобла зависимость предела текучести τ от d имеет вид

$$\tau \sim d^3 = \left[d^{-1/2} \right]^{-6},$$

т. е. кривая $\tau(d^{-1/2})$ очень быстро падает с ростом $d^{-1/2}$. Подобная четкая зависимость не подтверждается экспериментально, хотя общая тенденция представляется правильной.

Даже если бы механизм ползучести Кобла был бы справедлив для зерен размером $d < 20$ нм, то следовало еще объяснить поведение материала в интервале d от 20 до 100 нм. Именно здесь происходит переход от механизмов, ответственных за выполнение классической зависимости Холла — Петча, к поведению типа ползучести Кобла. Оказалось, что такой переходный режим может быть описан при учете распределения зерен по размерам. Была предложена модель, основанная на идее о конкуренции между механизмами скольжения решеточных дислокаций, ползучести за счет зернограницной диффузии (ползучести Кобла) и ползучести за счет объемной диффузии. В ней были использованы следующие предположения:

1) поликристалл с относительно большим средним размером зерна удовлетворяет классическому закону Холла — Петча;

2) в пределе очень малых размеров зерен ведущим механизмом становится ползучесть Кобла и соотношение между τ и d имеет вид

$$\tau = \frac{A}{d} + Bd^3,$$

где B — некоторый параметр, который зависит от температуры и скорости деформации. Дополнительное слагаемое A/d (пороговое напряжение) может быть большим, если величина d лежит в нанометровом диапазоне. Для промежуточных размеров зерен допускается действие обоих механизмов (внутризеренного движения решеточных дислокаций и ползучести Кобла), если в образце существует разброс в размерах зерен;

3) объемы зерен V подчиняются логнормальному распределению:

$$f(V) = \frac{1}{V\sqrt{2\pi s}} \exp\left[-\frac{\ln V - m}{s^2}\right],$$

где m и s — среднее значение и дисперсия случайной величины $\ln V$ соответственно;

4) существует такой размер зерна, при котором классический механизм формирования зависимости Холла — Петча переключается на механизм ползучести Кобла.

В рамках вышеописанного подхода была рассчитана зависимость $\tau(d^{-1/2})$ в широком диапазоне размеров зерен d от нанометров до микрометров, которая согласуется с экспериментом.

Таким образом, в модели для крупных зерен используется обычное упрочнение Холла — Петча, а для мелких — ползучесть Кобла с некоторым пороговым напряжением. В материале с обычным распределением зерен по размерам одна их часть деформируется путем скольжения решеточных дислокаций, а остальная — за счет миграции вакансий. По мере уменьшения среднего размера зерна доля кристаллитов, деформирующихся дислокационным скольжением, снижается и поведение образца в целом меняется от упрочнения к разупрочнению. Точная форма зависимости предела текучести от размера зерна определяется в этой модели соотношением величин коэффициента Холла — Петча k , постоянной B в выражении для напряжения ползучести Кобла, постоянной A в выражении для порогового напряжения и шириной распределения зерен по размерам.

Предложенная модель подтверждается результатами компьютерного моделирования процессов пластической деформации в нанокристаллических материалах, которые указывают на существенный вклад ползучести Кобла в эти процессы. Следует также отметить, что предложили новый общий подход к описанию механических характеристик деформированных нанокристаллических материалов, приняв во внимание распределение зерен по размерам и учитывая одновременное действие разных механизмов деформации в механически нагруженном образце. Его использовали в нескольких теоретических работах как метод более точного описания конкурирующих механизмов деформации, чем подход с использованием «правила смеси».

Была также предложена теоретическая модель, учитывающая распределение зерен по размерам и описывающая вклад в пластическое течение нанокристаллического материала механизма деформации за счет диффузии по тройным стыкам границ зерен. Последние имеют структуру и свойства, отличные от структуры и свойств тех границ зе-

рен, которые к ним примыкают. В частности, коэффициент диффузии по тройным стыкам D_{ij} на три и более порядка превышает коэффициент зернограницной диффузии D_{gb} в поликристаллических материалах. Кроме того, экспериментальные данные свидетельствуют, что ползучесть, связанная с ускоренной диффузией по тройным стыкам, вносит вклад в пластическое течение крупнозернистого поликристаллического алюминия. На основании этих экспериментов, замечено, что диффузия по тройным стыкам границ зерен играет очень важную роль в пластической деформации нанокристаллических материалов с мельчайшими зернами, где объемная доля тройных стыков чрезвычайно высока.

Тройные стыки с высокими значениями коэффициента диффузии формируют непрерывную сеть, распределенную по всему объему нанокристаллического материала. Когда к нанокристаллическому образцу прикладывается механическая нагрузка, атомы и вакансии передвигаются с высокой скоростью по непрерывной сети тройных стыков от одного четверного узла к другому. Процесс напоминает обычную зернограницную диффузионную ползучесть (ползучесть Кобла), которая происходит под действием приложенного напряжения за счет многочисленных актов массопереноса от одного тройного стыка к другому вдоль плоскостей соединяющих границы зерен. Таким образом, происходит направленная диффузионная ползучесть непрерывной сети тройных стыков, приводящая к макроскопической пластической деформации нанокристаллического образца.

Ползучесть за счет диффузии по тройным стыкам границ зерен описывают довольно необычной зависимостью скорости пластической деформации от размера зерна d . В этом случае показатель степени $d = -4$, в отличие от показателей степени -3 и -2 , характерных соответственно для ползучести за счет зернограницной диффузии (ползучести Кобла) и объемной диффузии:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\varepsilon}{dt} \right|_{ij} &= D_{ij} d^{-4}, \\ \left. \frac{d\varepsilon}{dt} \right|_{gb} &= D_{gb} d^{-3}, \\ \left. \frac{d\varepsilon}{dt} \right|_{bulk} &= D_{bulk} d^{-2}. \end{aligned}$$

Здесь $d\varepsilon/dt$ — скорость пластической деформации, которая соответствует ползучести за счет диффузии по тройным стыкам (ij), границам зерен (gb) и внутри зерен ($bulk$); D — соответствующий коэффициент самодиффузии.

6.6. Зернограничное скольжение в нанокристаллических материалах

Зернограничное скольжение — относительный сдвиг смежных зерен по границе между ними. Обычно зернограничное скольжение в крупнозернистых и нанокристаллических твердых телах проходит по большеугловым границам зерен. С микроскопической точки зрения зернограничное скольжение происходит либо путем перемещения зернограничных дислокаций, либо за счет локальных сдвигов. В частности, скольжение по межзеренным границам с трансляционно упорядоченной структурой может эффективно осуществляться перемещением скользящих зернограничных дислокаций с векторами Бюргерса, параллельными плоскостям этих границ. Такие зернограничные дислокации в границах с упорядоченной структурой определяются как дефекты, нарушающие трансляционную симметрию границы. Они характеризуются векторами Бюргерса малой величины, составляющей примерно $a/5 - a/3$, где a — параметр кристаллической решетки, и определяются трансляционной симметрией структуры межзеренной границы. Скольжение зернограничных дислокаций с векторами Бюргерса, параллельными соответствующим плоскостям границ, происходит под действием сдвиговых напряжений и вызывает пластическое течение, локализованное в ядрах этих дислокаций. Дислокационный механизм зернограничного скольжения хорошо описывается с помощью теории дислокаций в твердых телах.

Помимо дислокационной теории зернограничного скольжения, существует и альтернативное мнение, что такое скольжение в крупнозернистых и нанокристаллических твердых телах происходит за счет термоактивированных локальных сдвигов под действием сдвиговых напряжений. Локальные сдвиги представляют собой либо перескоки отдельных атомов, либо локальные трансформации малых групп атомов в межзеренной фазе. Локальные сдвиги происходят в дефектах свободного объема — сфероидальных областях нанометрового размера, где из-за избыточного свободного объема сопротивление сдвигу оказывается меньшим, чем в остальных частях межзеренной границы.

Данный подход основан на теории термически активированных локальных сдвигов, происходящих под действием сдвигового напряжения в дефектах свободного объема в пластически деформированных металлических стеклах. Ввиду этого можно допустить, что такой механизм зернограничного скольжения будет доминировать в неравновесных межзеренных границах с разупорядоченной или аморфной структурой в монофазных нанокристаллических материалах и нанокompозитах.

В области мельчайших зерен предел текучести снижается с уменьшением размера зерна. Данную особенность использовали для объяснения аномальной зависимости Холла — Петча в нанокристаллических материалах как результат конкуренции между скольжением решеточных дислокаций и зернограницным скольжением. Предполагают, что поликристаллы с относительно большим размером зерна деформируются путем скольжения решеточных дислокаций, и это проявляется в классической зависимости Холла — Петча. Нанокристаллические материалы с малыми размерами зерен деформируются по механизму зернограницного скольжения, что приводит к снижению предела текучести с уменьшением размера зерна. Значит, существует размер зерна, при котором классический механизм Холла — Петча сменяется механизмом зернограницного скольжения.

В реальных крупнозернистых поликристаллах и нанокристаллических материалах зернограницное скольжение происходит по границам зерен, которые соединяются тройными стыками и образуют сложные сетки нетривиальной геометрии. Кроме того, даже отдельные границы зерен обычно не плоские, а содержат ступеньки и уступы. Из-за нетривиальной геометрии границ зерен и их сеток реальное зернограницное скольжение отличается от «идеального» по плоской границе зерна в бикристалле. На криволинейной границе зерна имеются геометрические препятствия для зернограницного скольжения, поэтому в реальных крупнозернистых поликристаллах и нанокристаллических материалах оно всегда должно сопровождаться аккомодационными процессами. На начальной стадии пластической деформации зернограницное скольжение развивается на прямых участках границ зерен и не требует аккомодации.

7 СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

7.1. Атомная структура аморфных твердых тел

Аморфные твердые тела, в отличие от кристаллических, не имеют дальнего порядка в расположении атомов, и их структура характеризуется ближним атомным порядком. Это значит, что трансляционная симметрия в аморфных телах распространяется только на ближайшие координационные сферы. Отсутствие дальнего трансляционного порядка часто приводит к таким изменениям физических свойств, которые трудно получить в твердом теле с кристаллической структурой. Некоторые из этих свойств оказываются весьма полезными для практического применения. Например, температурный коэффициент электрического сопротивления аморфных металлических сплавов может быть близок к нулю в широком интервале температур, а коррозионные свойства некоторых аморфных сплавов на основе железа значительно выше, чем у нержавеющей стали в кристаллическом состоянии. С научной точки зрения аморфные твердые тела — объекты, которые дают уникальную возможность изучать неупорядоченные системы в твердом состоянии.

Аморфные металлические сплавы или металлические стекла можно рассматривать как твердые тела с замороженной структурой жидкости. Среднее время τ , необходимое для изменения положения атома в жидкости, определяется ее вязкостью η и модулем сдвига G . Для металла $\eta \sim 10^{-1}$ Па·с, $G \sim 10^{10}$ Па и

$$\tau = \frac{\eta}{G} \cdot 10^{-11} \text{ с.}$$

Для вязкости переохлажденной жидкости хорошо выполняется эмпирическое условие Фогеля – Фулчера:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right], \quad (7.1)$$

где T_0 – температура стеклования для идеального стекла.

Для металлов она приблизительно задается следующим соотношением:

$$T_0 = (0,3 - 0,5)T_m,$$

где T_m – равновесная температура плавления.

Постоянная B в выражении (7.1) составляет долю энергии химической связи в структуре.

С понижением температуры T и приближением ее к T_0 вязкость быстро возрастает, и энергия активации вязкого течения может стать намного больше, чем энергия связи.

При охлаждении ниже температуры плавления T_m жидкость либо кристаллизуется, либо образуется стекло. При кристаллизации вязкость скачкообразно возрастает, затем изменяется по аррениусовской зависимости с энергией активации 2–3 эВ. В случае если удастся избежать кристаллизации, вязкость возрастает непрерывно, при этом скорость тем больше, чем ниже температура. При переохлаждении, когда величина времени релаксации t , необходимого чтобы атомы жидкости образовали новую конфигурацию с минимальной свободной энергией, становится больше характерного времени охлаждения, подвижность атомов снижается, а их конфигурация практически не изменяется.

Температура, при которой равновесная структура замораживается, называется температурой стеклования T_g . Если температура выше данной, то состояние закаленного вещества называется переохлажденной жидкостью, а если температурах ниже T_g – стеклом. При переходе в стекло температурные коэффициенты таких физических параметров, как объем, энтальпия, упругие константы, изменяются и отличаются от значений, характерных для переохлажденной жидкости.

При кристаллизации жидкости структура вещества меняется кардинальным образом и скачком меняются все без исключения свойства вещества. В бинарных жидкостях этот скачок происходит в некотором узком интервале температур, лежащих между температурами солидус и ликвидус. При охлаждении вещества, способного переходить в стеклообразное состояние, все его свойства меняются без скачков. Названные особенности могли бы позволить рассматривать переход в аморфное состояние как фазовое превращение второго рода. Однако температура

стеклования не постоянна, а зависит от скорости охлаждения. Несмотря на очень узкий интервал ее изменения, переход в аморфное состояние нельзя рассматривать как фазовое превращение типа термодинамический порядок — беспорядок.

Важным параметром при формировании аморфной структуры является скорость охлаждения q , т. е. скорость, с которой происходит замораживание жидкого состояния. Она связана со временем релаксации:

$$\tau \approx \frac{kT_g^2}{qE_a},$$

где E_a — энергия активации процесса структурной релаксации.

Для многих переохлажденных жидких металлических сплавов $E_a = 4$ эВ, $T_g = 680\text{--}720$ К, тогда величина kT_g^2/E_a приблизительно равна 10 К, следовательно, скорость охлаждения расплава должна достигать 10^6 К/с.

Свежеполученное стекло является термодинамически метастабильным по отношению к соответствующей кристаллической фазе, поэтому оно стремится уменьшить свою энергию, релаксируя к более стабильному состоянию. В случае расстеклования, когда превышает температура стеклования, стекло переходит в твердое состояние, называемое переохлажденной жидкостью. При более высоких температурах происходит кристаллизация стекла. Таким образом, при нагреве стекла возможны три процесса: структурная релаксация, переход в переохлажденную жидкость и кристаллизация.

Термин «стекло» — технический в отличие от научного «стеклообразное вещество».

Поскольку все жидкости изотропные, то и стеклообразные (аморфные) вещества также оказываются изотропными.

В настоящее время известно значительное число двойных, тройных и многокомпонентных сплавов, имеющих аморфную структуру. В общем случае всю совокупность аморфных металлических сплавов делят на две большие группы: система «металл — металлоид» и система «металл — металл». Первую составляют сплавы переходных и благородных металлов (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd и др.) с металлоидами (B, C, P, Si), атомное содержание которых составляет 15–25 %. Во вторую группу входят сплавы: а) переходных, благородных (и Cu) металлов друг с другом, например Nb-Ni, Zr-Pd; б) простых металлов друг с другом, например Mg-Zn, Mg-Cu; в) простых металлов с переходными, например Ti-Be, Zr-Be; г) простых металлов с редкоземельными, например La-Al, La-Be; д) переходных металлов с редкоземельными, например Gd-Co, Tb-Co.

Кроме бинарных, из этих же элементов могут быть образованы многочисленные аморфные сплавы.

Если аморфный сплав нагреть до некоторой температуры, не превосходящей температуру плавления, и выдержать изотермически, то через некоторый интервал времени он начнет кристаллизоваться.

7.2. Методы получения аморфных материалов

В общем случае все многообразие методов получения материалов с аморфной структурой удобно разделить на три большие группы согласно исходному агрегатному состоянию, из которого их получают: *методы получения материалов из газообразного, жидкого и твердофазного состояния*.

Тонкие пленки и фольги с аморфной структурой получают из газообразного состояния путем конденсации атомов на подложку. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от распыляемого материала и назначения. Один из таких методов — *термическое напыление* тонких пленок, которые получают путем нагрева, испарения и осаждения вещества на подложку в замкнутой камере при понижении в ней давления ниже 10^{-4} Торр. Испарение производится чаще всего из жидкой фазы, реже — из твердой (сублимация).

Метод термического испарения имеет несколько разновидностей, которые различают по способу нагрева испаряемого материала: взрывное испарение, резистивный, лазерный, индукционный, электронно-лучевой нагрев. Наиболее простым является резистивный нагрев, когда материал испаряется за счет выделения теплоты при пропускании через нагреватель электрического тока. Его применяют для веществ с температурой плавления до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. При испарении сплавов и композиционных материалов составляющие компоненты должны иметь близкие парциальные давления паров при температуре испарения. При получении аморфных структур металлов и их сплавов подложку охлаждают жидким гелием или азотом либо водой. Скорость осаждения $0,1\text{--}0,5\text{ нм/с}$ при комнатной температуре обеспечивает достаточную подвижность частиц на поверхности, для того чтобы образовывались достаточно плотные пленки.

При получении аморфных материалов из расплава необходимо охладить жидкую фазу таким образом, чтобы в процессе охлаждения сохранить однородное и изотропное состояние расплава, т. е. воспрепятствовать процессам кристаллизации и зародышеобразования. Расплавы вещества сильно различаются по склонности к образованию аморфного состояния. Так, например, некоторые металлы (Pb, Cu, Ag, In и др.)

не удалось получить в аморфном состоянии даже при конденсации паров металла на подложку, охлажденную до 4,2 К. Скорость охлаждения при этом может быть более 10^{10} К/с. В то же время имеются расплавы кварцевых стекол, которые остаются аморфными при скоростях охлаждения 10^{-5} К/с. Относительно большую склонность к стеклообразованию проявляют металлические сплавы двойных, тройных и более сложных систем, что указывает на определяющую роль атомной структуры расплава и межатомных связей в формировании аморфного состояния. Для образования аморфной фазы скорость охлаждения расплава должна быть настолько велика, чтобы не допустить перекрытия кривых скорости образования зародышей и скорости роста кристаллов от температуры в критической области, т. е. где конкурируют кристаллизация и образование аморфной фазы. Поскольку процессы зародышеобразования и кристаллизации носят статистический характер, то для оценки склонности расплава к стеклообразованию вводят дополнительные условия: полное отсутствие центров кристаллизации или их концентрация не более одного на 1 см^3 . В качестве критического предела предложена объемная доля центров кристаллизации, равная 10^{-6} .

В целях получения металлических материалов с аморфной структурой необходимы высокие скорости охлаждения, что потребовало разработки специальных методов закалки. В *методах, основанных на охлаждении жидкой струи*, расплав вытекает под давлением инертного газа на быстро вращающуюся металлическую поверхность, которая поглощает тепло и может иметь различную форму: выпуклого или вогнутого диска, цилиндра, барабана. Средняя скорость охлаждения расплава в этих методах составляет 10^3 – 10^8 К/с. Одним из таких способов формирования аморфного состояния в материалах является *метод центробежной закалки*, в котором поток жидкого металлического сплава выдавливается из сопла на внутреннюю поверхность цилиндра, вращающегося с большой скоростью. При этом центробежная сила прижимает расплав к поверхности охлаждения, обеспечивая его хороший тепловой контакт. Затвердевшая пленка быстро вращается и перемещается в направлении, параллельном оси цилиндра. Обычно частота вращения варьируется от тыс. до 10 тыс. об/мин, скорость охлаждения при этом достигает 10^5 – 10^6 К/с. Данный метод применяется как лабораторный способ получения аморфных материалов.

При лазерном нагревании процесс получения аморфных структур осуществляется в тонких поверхностных слоях реальных объектов путем воздействия лазерного излучения с высокой плотностью энергии на вещество за короткий промежуток времени. Происходит быстрое расплавление поверхностного слоя вещества, в то время как вся масса материала

вследствие кратковременности процесса остается ненагретой. Сохранение холодной поверхности на границе контакта с тонким слоем расплава приводит к охлаждению со скоростями 10^5 – 10^8 К/с. При быстром затвердевании слоя расплава образуется аморфное состояние с уникальными физико-механическими свойствами. Процесс образования на поверхности металлических материалов подобной структуры получил название лазерного стеклования. Удельная мощность поглощенного лазерного потока и время взаимодействия являются основными физическими параметрами при лазерной обработке. Для импульсных лазеров при длительности импульса 10^{-3} с для таких металлов, как Al, Cu, Cr, Mo, W, Ti, Fe, стеклование достигается при значениях удельной мощности 10^3 – 10^4 Вт/см².

Перевод кристаллических твердых тел в аморфное состояние не термическими способами основан на достаточно сильном воздействии на них внешних сил. При этом атомы могут покидать свои равновесные позиции за счет получения извне импульса и энергии. Основными методами получения аморфного состояния данной группы являются: *ионная имплантация, механическая обработка, ударно-волновые воздействия, твердофазные реакции.*

Имплантация (внедрение) ионов в поверхность металлических материалов может при благоприятных условиях привести к образованию аморфного состояния. Процесс имплантации включает в себя ионизацию внедряемых атомов и их ускорение до высоких энергий в электрическом поле. Ускоренные ионы примеси, бомбардируя исходный материал, проникают в него на несколько десятых долей микрометра. Для получения тонких металлических слоев с аморфной структурой обычно требуется доза облучения (количество осаждаемых ионов на единицу площади поверхности) более 10^{16} см⁻².

Основными прямыми методами экспериментального исследования структуры аморфных твердых тел выступают *дифракция рентгеновских лучей, электронов или нейтронов, электронно-микроскопический анализ, метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, эффект Мессбауэра, ядерный магнитный резонанс.*

Если структуру неупорядоченных систем, находящихся в термодинамическом равновесии (например, газа или жидкости), можно описывать, используя функции распределения, то для теоретического описания неравновесных систем пока отсутствует какой-либо надежный системный подход.

Для описания структуры аморфных твердых тел используют функцию радиального распределения:

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r),$$

где r — расстояние от фиксированного атома; $\rho(r)$ — парная функция атомного распределения, которая имеет следующий физический смысл: если систему координат совместить с центром одной из частиц, то произведение $\rho(r)dV$ представляет собой среднее число частиц в элементе объема dV , который задается расстоянием r от выбранной точки.

Функция $W(r)$ представляет собой весовое число атомов в сферической ячейке радиусом r и толщиной слоя, равной единице. Данная функция равна нулю для расстояний, которые меньше диаметра сферы атома, а с увеличением расстояния корреляция между частицами постепенно затухает, и при достаточно большом расстоянии r стремится к постоянному среднему значению. Функция радиального распределения характеризуется большим первым пиком, соответствующим первым соседям, и постепенно расширяющимися пиками меньшей интенсивности, которые соответствуют вторым, третьим и т. д. соседним частицам вокруг выбранного атома.

По площади под первым пиком функции радиального распределения однокомпонентной аморфной системы можно определить среднее координационное число, т. е. число ближайших соседей:

$$Z = \int_0^{r_{\min}} \rho(r) 4\pi r^2 dr. \quad (7.2)$$

Положение первого максимума определяет среднее межатомное расстояние данной структуры.

Чистые аморфные металлы в большинстве случаев получают методом вакуумного осаждения на охлаждаемые подложки, а экспериментальные функции радиального распределения вычисляют по данным экспериментов по рассеянию электронов на тонких пленках. Координационное число аморфных металлов, определенное согласно формуле (7.2), изменяется в широких пределах. Координационное число металлов ГЦК и ОЦК с кристаллической решеткой в аморфном состоянии меньше 12 (характерно для плотных структур) и зависит от материала, условий получения и толщины пленки.

Для аморфных полупроводников Si и Ge два первых координационных числа, рассчитанных по площади под соответствующими пиками, равны соответственно 4 и 12, т. е. как и в кристалле, а среднее расстояние между ближайшими соседями не изменяется по сравнению с кристаллами. Следовательно, для аморфных твердых тел с ковалентными связями ближний порядок в пределах первой координационной сферы подобен кристаллическому состоянию. Однако расстояние до следую-

щих соседей имеет заметный разброс вблизи значения, соответствующего кристаллу, что обусловлено отклонением валентных углов между химическими связями.

7.3. Дефекты в аморфных структурах

Структурными дефектами твердого тела называют имеющиеся в нем в относительно небольшом количестве пространственно локализованные части структуры с характеристиками, отличающимися от таковых для остальной ее части, которая по определению является бездефектной.

Точечные, линейные, поверхностные и объемные дефекты кристаллической решетки определяют механические свойства кристаллов, управляют процессами диффузии, могут влиять на электрические, магнитные и тепловые свойства. Большинство свойств кристаллов структурно-чувствительны, т. е. существенно зависят от наличия в материале тех или иных дефектов структуры и от их концентрации. По аналогии с кристаллами структурно-чувствительные свойства аморфных твердых тел принято связывать с присутствием в их структуре дефектов. Поскольку структуры аморфных твердых тел и кристаллов отличаются, то геометрия и свойства дефектов в аморфных и кристаллических твердых телах также должны отличаться.

В случае кристаллических твердых тел под дефектом понимают любое нарушение структуры идеальной кристаллической решетки. В аморфных твердых телах для определения дефектов необходимо также ввести понятие «идеальная структура». Поскольку для аморфных твердых тел отсутствует дальний порядок, но есть ближний, то можно сказать, что идеальной аморфной структурой является такая, в которой нет нарушений ближнего порядка. Нарушения ближнего порядка и будут представлять собой дефекты аморфного состояния.

Основными параметрами ближнего порядка обычно считают координационное число и межатомные расстояния, которые определяют типом химических связей между соседними атомами. По влиянию на структуру ближнего порядка силы взаимодействия между атомами в твердых телах можно разделить на два основных вида: направленные (ковалентная связь) и ненаправленные взаимодействия (металлическая, ионная и связь Ван-дер-Ваальса).

В ковалентно-связанных структурах координационное число Z определяется валентностью атомов и, как правило, имеет значение от 1 до 4. При совпадении валентности атома Z_v с максимальным значением координационного числа Z идеальной аморфной структурой будет такая,

в которой для всех атомов $Z_V = Z$ и все атомы связаны друг с другом химическими связями. За дефект в ковалентно-связанных структурах принимается ненасыщенная связь $Z_V \neq Z$. Можно представить типы вероятных дефектов в случае аморфных твердых тел простого состава с ковалентными связями из атомов с $Z_V = 4$. В такую идеальную структуру вводят ненасыщенные связи, по числу которых можно классифицировать дефекты аморфного состояния, т. е. дефекты с $Z = 3, 2, 1, 0$. Для кристаллов структурными дефектами являются вакансии и междоузельные атомы. В аморфной структуре дефекты оказываются более разнообразными. Наличие дефекта с $Z = 0$ означает, что у данного атома нет химической связи со всеми его соседями, которые имеют насыщенные ковалентные связи и не могут быть связаны с дефектным атомом. Подобное положение в кристаллической решетке соответствует дефекту типа междоузельного атома. Переход от $Z = 0$ к $Z = 3$ означает плавное изменение типа дефекта от междоузельного к вакансионному. Случай $Z = 4$ соответствует бездефектной структуре.

7.4. Механические свойства аморфных твердых тел

Обычно считают, что аморфные металлы вследствие их структурных особенностей являются упругоизотропными. Если для кристаллических тел, например кубических кристаллов, вводятся три независимых упругих постоянных, то для описания аморфных металлов можно использовать лишь один упругий модуль. Поскольку атомы располагаются закономерно, т. е. строго периодически, то потенциал межатомного взаимодействия изменяется также. Если такое же количество атомов расположить хаотично, то объем, который занимают атомы в такой модели, возрастает и промежутки между атомами (свободный объем) станут больше. В этом случае потенциальное поле также перестанет быть периодическим и высота каждого потенциального барьера станет различной. Поскольку в аморфных структурах координационное число и межатомные расстояния, по крайней мере в первой координационной сфере, неодинаковы для разных атомов, потенциальная энергия по отношению к окружению и способность к перемещению также различны для каждого конкретного атома. Однако в целом за счет различных уравнивающих процессов макроскопические свойства получаются изотропными, и аморфные твердые тела должны вести себя как изотропные структуры.

В табл. 7.1 приведены экспериментально определенные упругие характеристики кристаллических и аморфных твердых тел.

Во всех случаях модули Юнга, сдвига, всестороннего сжатия аморфных сплавов на 30–50 % меньше, чем аналогичные величины для кристаллических металлов, входящих в соответствующий сплав в качестве основы.

Таблица 7.1

Упругие константы некоторых аморфных материалов

Материал	E , ГПа	G , ГПа	B , ГПа	ν	B/G
Аморфные сплавы					
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	68	35	182	0,40	5,5
$\text{Pd}_{78}\text{Si}_{16}\text{Cu}_6$	90	32	168	0,41	5,2
$\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$	95	35	111	0,35	3,2
$\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$	179	68	166	0,32	2,4
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	169	65	141	0,30	2,2
Кристаллические металлы					
Pd	137	45	200	0,39	4,4
Ni	233	81	180	0,30	2,2
Co	220	84	194	0,31	2,3
Fe	209	82	174	0,28	2,1

Известно, что для твердого тела, в котором учитываются только силы кулоновского взаимодействия между атомами (твердое тело Коши), величина B/G должна составлять 1,7. Однако для аморфных сплавов эта величина больше чем 1,7. Данное обстоятельство отражает тот факт, что для аморфных металлов характерна межатомная связь некулоновской природы, а именно металлическая. То что упругие постоянные аморфных сплавов меньше соответствующих постоянных кристаллических сплавов, можно объяснить более слабой силой межатомного взаимодействия.

Однако аморфные сплавы характеризуются достаточно высокой величиной неупругости, что вызвано отсутствием регулярности в расположении атомов. Атомы, находящиеся в неустойчивых положениях, могут сравнительно легко смещаться под действием внешних напряжений, в результате приложенное к аморфному материалу напряжение может частично релаксировать, а удлинение образца может оказаться не прямо пропорциональным приложенному напряжению. При снятии нагрузки форма образца не восстанавливается и возникает петля механического гистерезиса. Энергия, соответствующая площади этой петли, необрати-

мо расходуется на смещение атомов, находящихся в неустойчивом положении. Величина таких смещений в аморфных металлах, как правило, на порядок больше, чем в кристаллических материалах. Неупругость аморфного металла связана со свободным объемом в его структуре: если свободный объем мал, то мала и неупругая деформация. Следовательно, неупругость связана также и с плотностью сплава. Неупругая деформация аморфных сплавов снижается после отжига при высоких температурах, вызывающего структурную релаксацию и кристаллизацию.

Важными особенностями аморфных металлов являются их высокие твердость и прочность (табл. 7.2). Данные свойства сильно изменяются в зависимости от химического состава сплава. Например, в сплавах на основе элементов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) твердость может достигать значений больше 1000 единиц HV , а прочность – выше 4,0 ГПа. Эти значения больше, чем максимальные значения прочности и твердости используемых в настоящее время металлических материалов. Отношение прочности к модулю упругости (σ/E) для аморфных сплавов равно 0,02–0,03, что составляет почти половину от значения $\sigma/E = 0,05$, отвечающего теоретической прочности. Это существенно выше, чем для наиболее прочных из используемых сегодня материалов, для которых указанное отношение составляет лишь 10^{-5} – 10^{-2} . Таким образом, все сказанное выше позволяет назвать аморфные металлы высокопрочными материалами.

Таблица 7.2

Прочностные свойства некоторых аморфных материалов

Сплав	HV	σ , ГПа	E , ГПа	σ/E
$Fe_{80}B_{20}$	1080	3,5	170	0,020
$Fe_{80}F_{13}C_7$	760	3,1	124	0,025
$Fe_{78}B_{10}Si_{12}$	910	3,4	120	0,028
$Co_{73}Si_{15}B_{12}$	910	3,1	90	0,034
$Ni_{78}Si_{10}B_{12}$	860	2,5	80	0,034
$Pd_{80}Si_{20}$	325	1,4	68	0,020

Важным фактором, влияющим на прочностные характеристики аморфных сплавов, является их химический состав. В сплавах с одинаковыми основными металлическими элементами прочностные свойства меняются в зависимости от сорта и количества атомов металлоидов, облегчающих аморфизацию. Например, твердость сплава Fe–B с увеличением концентрации бора возрастает практически линейно. Твердость может сильно меняться и при добавлении второго металлоида в сплав.

Например, твердость сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ увеличивается при добавлении таких элементов, как В, С, Si, и снижается при добавлении Ge. В случае же сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ твердость всегда снижается при добавлении С, Si, Р, Ge. Экспериментально также было замечено, что твердость уменьшается в ряду сплавов $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{C}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Ge}_{20}$, т. е. чем выше по периодической системе порядковый номер группы и периода металлоида, тем ниже твердость сплава на основе железа.

Твердость аморфных сплавов может меняться, если в них вместо второго металлоида добавлять второй металл. При этом важным параметром является отношение среднего числа s - и d -электронов, приходящихся на один атом (e/a). Если оно снижается, то происходит одновременное увеличение модуля упругости, твердости и прочности сплава. Данное обстоятельство указывает на то, что изменение прочности и твердости аморфных сплавов отражает изменение в химической связи между металлическими и металлоидными элементами. При этом предполагается, что если заполнить электронами атомов металлоиды валентных уровней атомов переходных металлов, которые входят в состав сплава, то возникает частичная связанность электронных состояний за счет sd -гибридизации в атомах металлов и sp -гибридизации в атомах металлоидов. Описанные процессы определяют твердость и прочность аморфных сплавов.

При одноосном растяжении аморфные металлы проявляют все признаки хрупкого разрушения: с ростом напряжения образец почти не удлиняется пластически, а при достижении определенной нагрузки он резко разрушается. Упругая деформация аморфных сплавов может достигать 2 %, в то время как величина пластической не превышает 0,1 %. Однако аморфные материалы нельзя считать хрупкими, так как они хорошо обрабатываются прокаткой.

В кристаллических материалах при приложении касательного напряжения деформация происходит вследствие того, что дислокация при своем движении смещает одну часть кристалла относительно другой, поэтому прочность кристалла определяется подвижностью дислокаций. Напротив, так как в аморфном материале не существует кристаллографических плоскостей, при приложении касательного напряжения к группе атомов скольжения не происходит. В данном случае на разные атомы действуют различные по направлению и величине силы, поэтому аморфное твердое тело должно деформироваться путем перемещения групп атомов. Вместе с тем, если нет сопротивления движению групп атомов, деформация должна проходить непрерывно. Предполагается, что явление деформационного упрочнения, связанное с размножением дислокаций в кристалле и междислокационным взаимодействием, в аморфных твердых телах отсутствует.

В случае кристаллических металлов обычно наблюдается значительное деформационное упрочнение, при этом после достижения предела текучести деформация распространяется за счет одновременного протекания скольжения в различных частях образца. При напряжениях, превышающих предел текучести, пластическая деформация и необходимое для ее протекания напряжение существенно возрастают, что является следствием деформационного упрочнения. После достижения максимума напряжений в образце происходят явления, вызывающие локальное сужение (образование шейки) и уменьшение напряжения вплоть до разрушения образца. В случае же аморфного материала, не претерпевающего деформационного упрочнения, максимальное напряжение, достигаемое с ростом деформации, равно пределу текучести, после чего происходит скольжение путем перемещения групп атомов в направлении максимального касательного напряжения. Деформация начинается и развивается в одной и той же части образца – плоскости максимального касательного напряжения. Здесь же происходит и разрушение. На диаграмме растяжения аморфного материала кривая деформации после достижения предела текучести линейно снижается, и разрушение образца происходит при нулевом значении напряжения.

Таблица 7.3

Энергия разрушения аморфных материалов

Материал	Энергия разрушения, кДж/м ²
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	110
Pd ₈₀ Si ₂₀	40
Cu ₅₇ Zr ₄₃	60
SiO ₂ (стекло)	0,01
Полимеры	10
Сталь X-200	17

Еще одна важная характеристика аморфных сплавов – высокая вязкость разрушения, несмотря на то что они являются высокопрочными материалами. Кристаллические металлы обычно легко разрушаются в результате скола по кристаллографическим плоскостям. В аморфных металлах, где отсутствуют какие бы то ни было кристаллографические плоскости, разрушение сколом не наблюдают. Концентрация напряжений в вершинах трещин в аморфных металлах сопровождается большой пластической деформацией, поэтому энергия, необходимая для распространения трещины в таком материале, становится чрезвычайно высокой (табл. 7.3).

8 ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ

8.1. Основные методы формирования тонких пленок

Во многих практических случаях свойства материала определяет исключительно его тонкий приповерхностный слой, в то время как свойства всего остального объема материала являются несущественными. В первую очередь это относится к ряду механических, трибологических, электрических и многих других свойств. В связи с этим начало развиваться целое научно-практическое направление — физика тонких пленок и покрытий, в котором рассматриваются теоретические модели формирования тонких пленок и покрытий, а также их практическое применение.

Тонкая пленка представляет собой микро- и наноразмерный объект только в одном направлении, два других направления в общем случае могут быть сколь угодно большими. Практическое использование таких объектов представляется возможным только на поверхности другого макроразмерного объекта, называемого подложкой. Разница между тонкой пленкой и покрытием часто носит исключительно количественный характер: при толщине менее 1 мкм обычно оперируют понятием «тонкая пленка», в противном случае говорят о покрытии.

Впервые возможность создания металлических покрытий на поверхности других металлов была реализована после открытия закона электролиза еще в XIX в. Согласно этому закону при пропускании электрического тока через раствор некоторого электролита, т. е. жидкого раствора солей, способного под действием внешнего электрического поля распадаться на отдельные ионы, начинается движение ионов в направлении соответствующего электрода и формирование на его поверхности однородного металлического слоя. Сегодня существует совокупность методов формирования покрытий, называемых электрохимическими

(или гальваническими). Несмотря на кажущуюся простоту, они имеют ряд ограничений, связанных, во-первых, с возможностью формирования только металлических покрытий, которые образуют соли, диссоциирующие в растворах на ионы в относительно слабом электрическом поле, например покрытия Ni, Cu, Fe, Co; во-вторых, электрохимические методы позволяют формировать покрытия контролируемой толщины только начиная от нескольких микрон. При необходимости создания относительно тонких покрытий данным методом сталкиваются с проблемой зависимости скорости их роста от состояния поверхности. Здесь конкурируют два фактора: относительно постоянной скорости роста покрытия можно добиться при условии достаточно низкой шероховатости поверхности, однако в этом случае сила «сцепления» ионов с поверхностью будет низкой. Ввиду этого данный тип покрытий используют только в том случае, когда необходимо создать относительно толстые покрытия, например в целях защиты поверхности от коррозии или грубых механических повреждений.

С развитием вакуумных технологий стали получать популярность и широкое распространение методы формирования покрытий в специальных вакуумных камерах из газоплазменной фазы. Процесс формирования покрытий и тонких пленок такими методами обычно называется осаждением. Наиболее простым считается термическое осаждение, когда осаждаемый материал изготавливается в виде тонкой проволоки, через которую пропускается электрический ток. За счет нагрева материала электрическим током происходит его испарение и вылетающие атомы, имея кинетические энергии, соответствующие температуре нагретого материала, могут достигать поверхности подложки, расположенной в непосредственной близости от проволоки. С течением времени осажденные атомы увеличивают толщину пленки на подложке. Важным недостатком метода является относительно низкая скорость роста тонких пленок, а также ограничение, связанное с температурой плавления материала. Помимо этого, так как вылетающие атомы обладают относительно низкой кинетической энергией, при попадании на подложку происходит быстрая ее термализация и атомы теряют подвижность, что приводит к низкой силе сцепления растущей пленки с подложкой — низкой адгезионной прочности.

Частичное решение упомянутых проблем разработке новых методов осаждения тонких пленок, основанных на распылении тугоплавких мишеней ионами благородных газов. Совокупность таких методов называется магнетронным распылением, или методами физического осаждения из газовой фазы. Их сущность состоит в следующем. Металлическая мишень распыляется ионами благородных газов, которые образуются и удер-

живаются вблизи распыляемой поверхности скрещенными электрическим и магнитным полями. Использование ионов благородных газов является наиболее предпочтительным, так как исключает возможность формирования соединений на распыляемой поверхности. Использование тяжелых атомов благородных газов, например аргона, позволяет увеличить кинетическую энергию, передаваемую атомам мишени, которые выбиваются с ее поверхности и ускоряются разностью потенциалов к подложке, где и происходит процесс формирования покрытия.

Бомбардировка растущей поверхности ионами представляет собой сильно неравновесный физико-химический процесс, при котором ионы передают свою кинетическую энергию растущей пленке, «нагревая» ее на атомарном уровне. Этот нагрев принципиально отличается от привычных процессов разогрева вещества прежде всего тем, что механизм передачи и распределения тепловой энергии осуществляется внутри очень небольших, почти атомарных, по размеру объемах образца, а также происходит при очень высокой скорости охлаждения, достигаемой 10^{10} К/с. Кроме того, необходимо отметить, что энергия обычной теплопередачи, определяемая соотношением T_s/T_m (T_s — температура подложки, T_m — температура плавления материала пленки), а также теплота, выделяемая при бомбардировке растущей пленки ионами, не являются физически эквивалентными.

Ионная бомбардировка может также ограничивать возможности выращивания пленок, так как очень важные характеристики образующегося покрытия (размер зерна и их кристаллографическая ориентация) зависят от меняющихся или регулируемых параметров процесса, таких как энергия и плотность потока ионов, тип осаждаемых атомов, скорость осаждения. Процесс осаждения постоянно сопровождается непрерывным нагревом пленки на атомарном уровне, что может создавать не только преимущества, но и препятствия при практическом использовании.

Одним из основных параметров, определяющих структуру и свойства растущих пленок, является энергия E , вводимая в пленку в процессе осаждения. Она может поступать извне в формирующееся покрытие несколькими основными путями: 1) нагревом подложки, т. е. изменением параметра T_s ; 2) бомбардировкой поверхности ионами или быстрыми нейтральными частицами; 3) химическими реакциями с энергией образования соединений ΔH (при экзотермических реакциях с $\Delta H > 0$ теплота выделяется и полная энергия системы увеличивается, а при эндотермических реакциях с $\Delta H < 0$ теплота поглощается, вследствие чего полная энергия системы уменьшается). В реальных процессах могут одновременно действовать все три указанных механизма регули-

рования вводимой энергии, однако роль каждого из них определяется конкретным процессом. Например, при осаждении пленок чистых металлов химические реакции не происходят, их вклад в изменение энергии системы равен нулю. В ходе осаждения пленок с использованием бомбардировки низкоэнергетическими ионами рост покрытия существенно зависит от энергии ионов.

Каждый материал, так же как и процесс осаждения, может быть охарактеризован некоторым критическим, пороговым, значением энергии бомбардирующих ионов E_c . При ионной обработке с меньшей энергией образуется пористая матовая пленка с низкими прочностными свойствами, в которой преобладают внутренние растягивающие напряжения. В обратном случае формируется компактная гладкая пленка с высокими прочностными характеристиками со сжимающими внутренними напряжениями. Если энергия бомбардирующих ионов равна критической энергии, то рост покрытий происходит практически без внутренних напряжений.

8.2. Внутренние напряжения в пленках

Внутренними (или собственными) *напряжениями* называют напряжения, которые существуют в покрытии в отсутствие внешних воздействий и обусловлены упругим взаимодействием отдельных частей тела, испытавших неоднородную деформацию. Их также можно определить как самоуравновешивающиеся, существующие в свободном теле, которое не подвергается внешнему воздействию или влиянию со стороны границ. Поскольку внутренние напряжения существуют в теле в отсутствие внешних сил, то соответствующие им силы и моменты должны уравниваться по всему объему тела. Образование данных напряжений связано с изменением размеров и формы тела, которые могут быть обратимыми и необратимыми. В соответствии с этим внутренние напряжения можно подразделить на временные и остаточные. Если напряжения исчезают после устранения причин, их вызвавших, то они называются временными (например, термоупругие напряжения), в противном случае — остаточными.

Внутренние напряжения классифицируют также по размерам областей, в которых происходит их уравнивание. В соответствии с этим выделяют три рода остаточных напряжений:

1) напряжения 1-го рода (или макронапряжения) — уравниваются в пределах всего тела или отдельных макроскопических областях,

соизмеримых с размерами всего тела, например во всем объеме покрытия. Проявляются в том, что при разделении тела на части наблюдаются деформации. Характеризуются общей ориентировкой главных направлений, могут возникать как в поликристаллических, так и аморфных твердых телах;

2) напряжения 2-го рода (или микронапряжения) — уравнивающиеся в микрообъемах, соизмеримых с размерами отдельных зерен или их групп. Могут возникать в деформированных порошковых материалах, причем макронапряжения в них отсутствуют. Являются дезориентированными, так как напряженное состояние внутри каждого зерна задано главными напряжениями, произвольными по направлению и случайным образом распределенными по значению так, что нельзя указать общую ориентировку главных направлений по всем зернам. Часто представляют собой проявление полей искажений вокруг дислокаций, хаотически распределенных по объему кристаллитов;

3) напряжения 3-го рода (или статические искажения решетки) — уравниваются в масштабе атомных расстояний, т. е. в пределах атомной ячейки. Статические искажения в деформированных металлах уравниваются в группах атомов, лежащих у границ зерен, плоскостей скольжения. Они также могут быть связаны с дислокациями. Смещения атомов из идеальных положений (узлов решетки) могут, помимо прочего, возникать в кристаллах твердого раствора из-за различия размеров атомов и химического взаимодействия между одноименными и разноименными атомами, образующими твердый раствор. При наличии микронапряжений и статических искажений удаление части тела не приводит к их перераспределению.

Исходя из предложенной классификации, внутреннее напряжение в любой точке кристалла представляет собой сумму всех типов напряжений

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}.$$

Микронапряжения могут возникать даже в однофазном материале из-за анизотропии упругих параметров и различной ориентации соседних зерен. Подобные напряжения называются межкристаллитными. В двухфазном образце, представляющем собой матрицу с включениями второй фазы, под действием однородной макронагрузки ориентированные микронапряжения могут возникать из-за различия в величине предела текучести матрицы и включения (межфазные микронапряжения). Ориентированные микронапряжения могут возникать при некоторых специфических условиях кристаллизации из молекулярного пучка

в условиях значительного переохлаждения. В этом случае они являются проявлением полей деформаций вокруг дислокационных петель и скоплений дислокаций.

В пленках, осажденных из газовой фазы с применением плазмы, возникают сильные внутренние макронапряжения, величина которых в значительной степени определяет физические и функциональные свойства сформированных покрытий. При больших значениях макронапряжений часто возникает разрушение покрытий за счет растрескивания пленки или подложки (под действием сильных растягивающих напряжений) или вспучивания и отрыва пленки от подложки (под действием сильных сжимающих напряжений). В каждом случае существуют некоторые пороговые значения макронапряжений, ограничивающие возможности применения покрытий.

Возникающее в покрытии макронапряжение σ складывается из двух компонентов: связанного с процессом роста внутреннего напряжения σ_i и термического напряжения σ_{th} , вследствие чего полное напряжение представляет собой сумму

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th}.$$

Внутреннее напряжение σ_i возникает в результате постепенного накопления кристаллических дефектов в процессе роста, ввиду чего оно сильно зависит от энергии, которая выделяется в растущей пленке при бомбардировке ионами. Термическое напряжение σ_{th} возникает из-за разницы между коэффициентами теплового расширения пленки и подложки и его значение может быть вычислено по формуле

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} (\alpha_s - \alpha_f) (T - T_s),$$

где E и ν — модуль Юнга и коэффициент Пуассона пленки соответственно; α_s и α_f — линейные коэффициенты теплового расширения подложки и пленки; T и T_s — температуры пленки и подложки.

Величина возникающего макронапряжения может регулироваться за счет либо изменения степени нагрева подложки, либо энергии, вводимой в растущее покрытие бомбардируемыми ионами. Соотношение компонент σ_i/σ_{th} очень сильно зависит от T_s/T_m . При малых значениях этого соотношения ($T_s/T_m < 0,3$) внутренние напряжения значительно превосходят термические, а при больших ($T_s/T_m > 0,3$, т. е. при высокой температуре осаждения) — термические преобладают над внутренними.

8.3. Пленки с повышенной твердостью

В большом числе экспериментальных исследований было показано, что нанокристаллические и нанофазные материалы с зернами размером менее 10 нм обычно обладают повышенными и уникальными характеристиками, связанными с высокой твердостью, низким коэффициентом трения, повышенной теплопроводностью. Кроме того, в данных пленках наблюдаются новые эффекты, обусловленные изменением растворимости, фотокатализом, электрохимическими реакциями. Большинство новых свойств и связанных с ними явлений возникают после того, как размеры кристаллитов в материале становятся меньше 10 нм и размеры приграничных областей начинают играть важную роль. Проявление новых свойств в нанофазных материалах, как правило, не подчиняется правилу смешивания, в результате чего твердость H двухфазного нанокомпозитного покрытия удовлетворяет неравенству вида

$$H > \frac{H_1 V_1 + H_2 V_2}{V_1 + V_2},$$

где величины H_1 , H_2 , V_1 , V_2 относятся к твердости и объему двух фаз, составляющих систему.

В данной ситуации максимальное значение твердости описываемой системы может более чем в два раза превосходить более прочную компоненту. Основные механизмы, обеспечивающие такое возрастание твердости, связаны с пластическими деформациями, вызванными движением дислокации, межатомными силами когезии и особенностями структуры. Степень возрастания твердости при фиксированном размере кристаллитов зависит от конкретных особенностей процесса получения пленки. Это значит, что существует некоторое критическое значение размера зерна материала пленки, при котором достигается максимальная твердость. Область значений твердости в окрестности критического размера зерна соответствует области непрерывного изменения общего поведения системы при переходе от внутрикристаллитных взаимодействий (при размерах кристаллитов, больших критической величины) к межкристаллитным (при размерах кристаллитов, меньших критических значений). В случае очень малых размеров зерна, как правило менее 10 нм, начинают преобладать процессы деформации, связанные с межкристаллитными границами, и в системе перестают возникать новые дислокации, вследствие чего механические свойства пленки определяются масштабом структуры.

9 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ С МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В настоящее время существует ряд перспективных технологий, позволяющих улучшить поверхностные свойства материалов, в том числе за счет создания метастабильной структуры поверхностного слоя. В частности, интенсивно разрабатывают технологии, основанные на воздействии ускоренных пучков заряженных частиц. Среди этой группы методов в последние десятилетия начинает выделяться отдельное направление, включающее воздействие на поверхность импульсных пучков частиц с высокой удельной мощностью ($>10^6$ Вт/см²): мощные ионные пучки, сильноточные электронные пучки, лазерные пучки и квазистационарные высокоэнергетические плазменные потоки.

В общем случае процесс взаимодействия пучка частиц высокой мощности с поверхностью материалов можно описать следующим образом. При воздействии высокоэнергетических частиц происходит поглощение части энергии падающего потока. Величина поглощенной энергии определяется параметрами частиц, физическими свойствами материала и окружающей среды. В результате поглощения энергии происходит нагрев мишени вплоть до температур, приводящих к плавлению и испарению поверхностного слоя. Скорость продуктов испарения может достигать $\sim 10^3$ м/с, что, учитывая импульсный характер воздействия, может давать в мишени механический импульс отдачи. Возникающие в результате нагрева приповерхностных слоев поля термических напряжений могут достигать значительной величины, превышающей его пределы текучести. При определенных условиях, например лазерном воздействии, у поверхности обрабатываемого материала возможен

пробой окружающей среды (атмосферы) с образованием плазменного факела, экранирующего мишень и поглощающего энергию падающего излучения. В этом случае поглощенное плазмой излучение передается мишени в результате косвенного нагрева.

После нагрева и последующего охлаждения в поверхностном слое материала происходят изменения структуры и фазового состава с возможным формированием пересыщенных твердых растворов и других метастабильных фаз, отсутствующих на равновесной диаграмме состояния. Формирование метастабильной структуры поверхностного слоя при таком виде воздействия обусловлено в первую очередь малой толщиной модифицированного слоя (10^{-9} – 10^{-3} м), в котором происходит диссипация энергии, передаваемой падающими частицами. В условиях теплоотвода на весь объем образца, подвергнутого воздействию, скорость охлаждения в поверхностном слое после окончания действия импульса достигает 10^{-10} К/с. В результате диффузия атомов и дефектов, которая ответственна за формирование равновесного структурно-фазового состояния, не успевает произойти. Сверхбыстрое охлаждение расплава (после прекращения воздействия импульса частиц на мишень) обеспечивает увеличение количества центров кристаллизации и, как следствие, формирование микро- и наноразмерных структур. Скорость охлаждения, как и величина поглощенной поверхностным слоем энергии, зависит от типа и энергетических параметров частиц, длительности воздействия и физических характеристик обрабатываемого материала. Скорость охлаждения может превосходить и критическую скорость закалки жидких сплавов, необходимую для образования аморфного состояния. Кроме того, в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава происходит генерация дислокаций и неравновесных точечных дефектов.

Высокоэнергетические пучки частиц могут быть эффективно использованы для легирования поверхностного слоя материалов элементами, обеспечивающими дополнительное изменение свойств поверхности. Легирование осуществляется путем нанесения пленки или покрытия легирующего элемента на поверхность материала и последующего высокоэнергетического воздействия, при котором происходит плавление покрытия и поверхностного слоя материала, их жидкофазное перемешивание в результате действия конвективных механизмов тепло- и массопереноса и последующая кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения. Воздействие на материалы с предварительно осажденным многокомпонентным покрытием позволяет легировать поверхностный слой одновременно несколькими элементами. Подобный подход позволяет существенно изменить свойства поверхностного слоя материала.

9.1. Компрессионные плазменные потоки

Перспективными способами обработки различных материалов являются методы, основанные на воздействии плазменными потоками с помощью плазмотронов, плазменных дуг, плазменных ускорителей и других устройств. Плазменные ускорители — это класс плазмодинамических устройств, предназначенных для получения направленных плазменных потоков с энергией ионов, превышающей 10 эВ. Наибольший интерес для получения высокоэнергетических плазменных потоков представляют электромагнитные плазменные ускорители с собственным магнитным полем. В таких устройствах ускорение плазмы осуществляется за счет силы, возникающей при взаимодействии разрядного тока с собственным азимутальным магнитным полем (амперовой силы F_z):

$$F_z = \frac{1}{c} [j_r \cdot H_\theta],$$

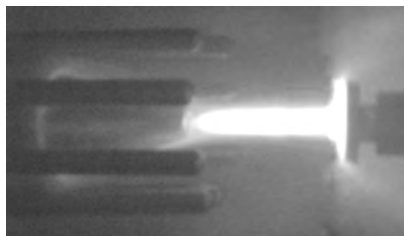
где c — скорость света; j_r — радиальная компонента разрядного тока; H_θ — собственное азимутальное магнитное поле.

Отличительной чертой компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых квазистационарными плазменными ускорителями, является сравнительно большая длительность разряда (порядка сотен микросекунд) при сохранении высоких значений параметров плазмы. В магнитоплазменном компрессоре, используемом для генерации КПП, в качестве источника плазмы применяют газ, подаваемый в вакуумную камеру. При разряде накопительной конденсаторной батареи через газ внутри вакуумной камеры между центральным катодом и кольцевыми анодами (рис. 9.1, а) происходит ускорение плазмы в аксиально-симметричной системе двух электродов и последующее ее сжатие за срезом внутреннего электрода (катода) из-за взаимодействия продольной составляющей тока, текущего вдоль потока, с собственным азимутальным магнитным полем. В результате на выходе из разрядного устройства формируется КПП (рис. 9.1, б), параметры плазмы которого существенно выше, чем в межэлектродном промежутке.

В магнитоплазменном компрессоре с энергией накопителя 30 кДж при его работе в воздухе при пониженном давлении (в диапазоне от 1 до 10 Тор) формируется КПП диаметром 1–2 см и длиной до 10 см, существующий более 100 мкс. Скорость плазмы компрессионного потока в таких условиях составляет $(5-7) \cdot 10^7$ см/с, а температура и концентрация электронов плазмы — 3–5 эВ и $(0,7-1) \cdot 10^{18}$ см⁻³ соответственно.



а



б

Рис. 9.1. Разрядное устройство магнитоплазменного компрессора (а) и кинокадр свечения КПП (б)

Под воздействием сверхзвукового компрессионного потока на образец у его поверхности формируется ударно-сжатый плазменный слой, положение границы которого определяется динамическим балансом между давлением компрессионного потока и газокинетическим (тепловым) разлетом приповерхностной плазмы. Данный слой существует в течение всей длительности разряда, экранируя поверхность от падающего плазменного потока, в результате чего передаваемая материалу энергия перестает расти, стабилизируясь на некотором высоком уровне, который поддерживается вследствие термализации в этом слое кинетической энергии набегающего потока. Именно высокие энергетические параметры плазмы ударно-сжатого слоя и обеспечивают высокоскоростной нагрев поверхности до температур, превышающих температуру плавления практически любого материала.

Присутствие в камере плазмообразующего газа приводит к диффузии атомов окружающей атмосферы в поверхностный слой обрабатываемого материала на этапе охлаждения поверхностного слоя. В результате на поверхности может формироваться пленка химического соединения, содержащая атомы окружающей атмосферы и материала.

Основными регулируемыми параметрами при воздействии КПП являются: энергия накопительной конденсаторной батареи, расстояние между модифицируемым образцом и срезом катода, давление и вид газа в вакуумной камере, длительность импульса. Названные параметры во многом определяют физические процессы, протекающие при взаимодействии КПП с поверхностью материалов. Мерой воздействия, характеризующей возможность как протекания физических процессов, так и ожидаемых результатов, может служить энергия (плотность энергии), поглощенная поверхностным слоем. Величину поглощенной энергии,

как правило, определяют калориметрическими измерениями. Следует учитывать, что регистрируемая таким образом величина энергии не является полной энергией, поглощенной поверхностным слоем непосредственно в результате воздействия, а характеризует лишь энергию теплового потока, направленного от поверхности в глубь материала при его охлаждении после окончания действия плазменного импульса. Измеряемая калориметрическим методом величина поглощенной энергии за импульс (Q) существенно зависит от физических характеристик модифицируемого материала (рис. 9.2) при прочих равных условиях.

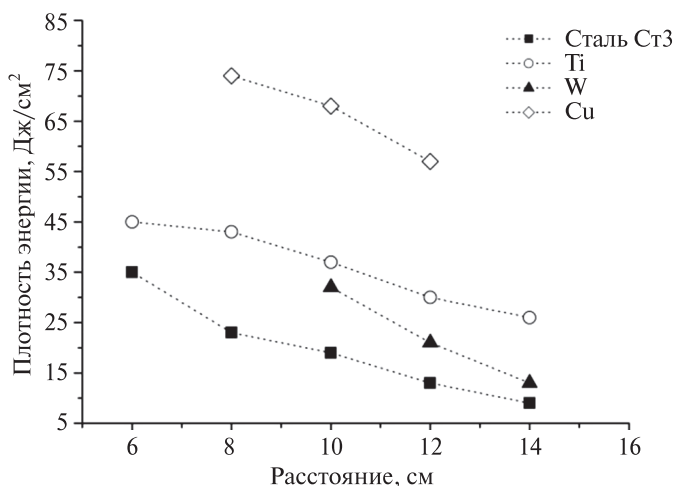


Рис. 9.2. Зависимость плотности энергии, поглощенной поверхностью образцов различных материалов, от расстояния между срезом катода и исследуемым образцом в магнитоплазменном компрессоре при напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ и давлении азота в камере 3 Тор

На рисунке видно, что увеличение расстояния приводит к уменьшению плотности энергии, поглощенной поверхностью. Это определяет уменьшение толщины расплавленного слоя при воздействии, а также понижение интенсивности эрозионных процессов. В случае легирования дополнительными элементами предварительно нанесенным на материал покрытием, уменьшение плотности поглощенной энергии ведет к увеличению концентрации легирующего элемента и, как следствие, изменению фазового состава легированного слоя.

9.2. Механические свойства поверхностных слоев, синтезированных при воздействии компрессионных плазменных потоков

В результате воздействия КПП на материалы, основными эффектами, влияющими на их механические свойства, являются диспергирование структуры (уменьшение размеров зерен и формирование дисперсных выделений различных фаз), увеличение плотности дефектов кристаллической структуры, формирование метастабильных фаз, синтез фаз и пленок, содержащих атомы остаточной атмосферы вакуумной камеры. Перечисленные эффекты обуславливают действие всех основных механизмов упрочнения, описанных в п. 3.2. На механические свойства могут оказывать существенное влияние сразу несколько эффектов, реализующихся при плазменном воздействии, поэтому не всегда удается определить вклад того или иного механизма в изменение механических характеристик.

9.2.1. Диспергирование структуры

Формирование дисперсной структуры поверхностного слоя материала после воздействия КПП, генерируемых в атмосфере азота, может быть описано на примере армко-железа. Конечная микроструктура модифицированного слоя, формирующегося в результате быстрого охлаждения и диффузии атомов азота, и ее схема представлены на рис. 9.3. Модифицированный слой, толщина которого зависит от энергии набегающего потока, состоит из трех зон. При воздействии серией импульсов толщина этих зон остается постоянной, однако дисперсность составляющих их компонентов меняется.

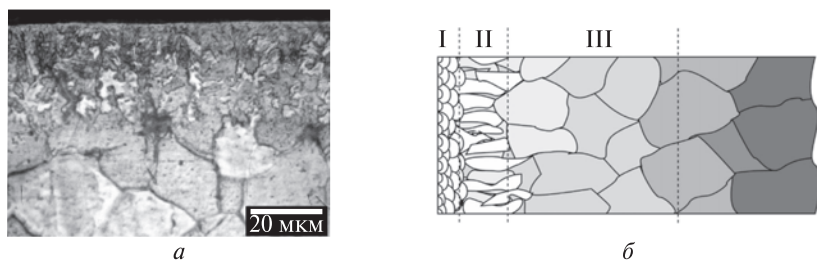


Рис. 9.3. Микроструктура (оптическая микроскопия) поперечного шлифа образцов железа, обработанных пятью импульсами КПП при $Q = 12 \text{ Дж/см}^2$ и $n = 5$ (а) и схема микроструктуры модифицированного КПП слоя железа (б):

I — зона равноосных кристаллов; II — зона столбчатых кристаллов;
III — переходная зона

Предложен следующий механизм формирования микроструктуры армко-железа при воздействии компрессионного плазменного потока. В течение длительности импульса плазмы происходит плавление поверхностного слоя, после чего начинается быстрое охлаждение расплава за счет теплоотвода в объем образца. По мере возрастания степени переохлаждения на границе «жидкость — твердое тело» начинают образовываться зародыши кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы приобретают столбчатую форму, так как частота зарождения новых зерен в расплаве перед движущимся фронтом кристаллизации, как правило, недостаточна для торможения роста первоначальных кристаллов. С увеличением количества импульсов воздействия повышается ориентированность зерен в направлении теплоотвода. Чем больше число центров кристаллизации, тем меньше будет размер столбчатых кристаллов. По мере повышения скорости образования и роста новых центров кристаллизации происходит увеличение количества теплоты кристаллизации, выделяемой этими кристаллитами, что приводит к замедлению движения фронта роста столбчатых кристаллов и образованию у поверхности зоны равноосных кристаллов. Зона I содержит нитриды железа и азотистый аустенит.

Диспергирование микроструктуры и формирование упрочняющих фаз обуславливает улучшение механических характеристик поверхностного слоя: увеличение микротвердости и уменьшение коэффициента трения (рис. 9.4).

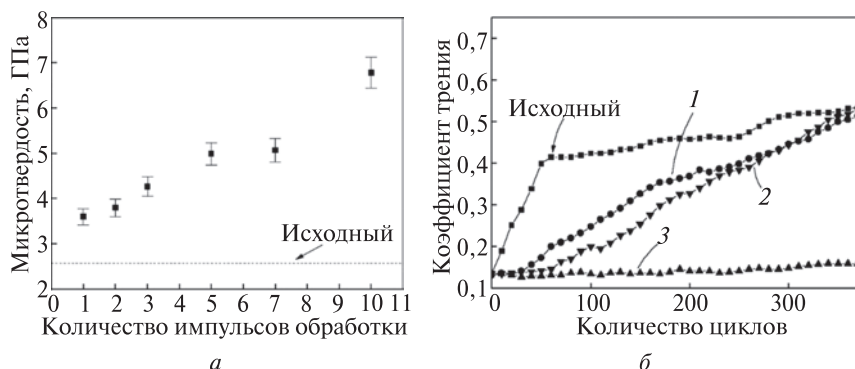


Рис. 9.4. Зависимость микротвердости армко-железа (а) от количества импульсов при $Q = 12 \text{ Дж/см}^2$ и коэффициента трения (б) от параметров обработки КПП:
 1 — 1 импульс и $Q = 12 \text{ Дж/см}^2$; 2 — один импульс и $Q = 17 \text{ Дж/см}^2$;
 3 — пять импульсов и $Q = 12 \text{ Дж/см}^2$

Еще одним примером диспергирования структуры может являться воздействие тремя импульсами КПП с $Q = 13 \text{ Дж/см}^2$ на углеродистую сталь с предварительно нанесенным покрытием титана. В системе покрытия титана на стали дополнительно увеличивалась толщина покрытия (от 2,5 до 5 мкм) для повышения концентрации титана в легированном с помощью КПП слое. После воздействия для толщины покрытия 2,5 и 5,0 мкм, концентрация титана в легированном слое составила 14 и 31 атомный процент соответственно. Микроструктура легированного слоя представлена на рис. 9.5. После воздействия можно выделить два основных слоя. Первый — легированный титаном слой, содержащий зерна пересыщенного твердого раствора титана в α -Fe (согласно данным фазового анализа). Концентрация титана в пересыщенном твердом растворе 14 атомных процента превосходит максимальный предел растворимости Ti в α -Fe — 8 атомных процента согласно равновесной диаграмме состояния Fe-Ti. Этот слой формируется в результате закалки из расплава, размер зерен в нем 0,2–0,6 мкм.

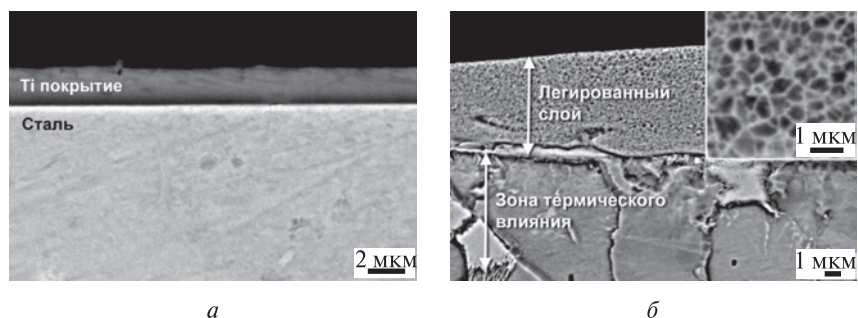


Рис. 9.5. Микроструктура (растровая электронная микроскопия) поперечного шлифа образцов стали с покрытием Ti (толщина 2,5 мкм) до воздействия (а) и после воздействия КПП и травления (б)

Второй слой — зона термического влияния — выделяется на фотографиях по изменению структуры в зернах перлита из-за превращения части перлита внутри зерна в аустенит, которое протекает при температуре выше 1000 К. Эта величина дает нижнюю границу температуры в данном слое при плазменном воздействии. Размер зерен в слое составляет несколько десятков микрон и соответствует размеру зерен в объеме сплава.

Формирование пересыщенного твердого раствора с дисперсной микроструктурой приводит к увеличению микротвердости (рис. 9.6). Максимальная микротвердость достигается в области поверхности, что

позволяет предположить дополнительное влияние пленки TiN, синтезированной при воздействии. При увеличении толщины предварительно нанесенного покрытия и последующего воздействия КПП в легированном слое концентрация титана увеличивается до 31 атомного процента и происходит выделение дисперсных частиц интерметаллида Fe_2Ti , которые наряду с пленкой TiN на поверхности дают дополнительный вклад в увеличение микротвердости (см. рис. 9.6).

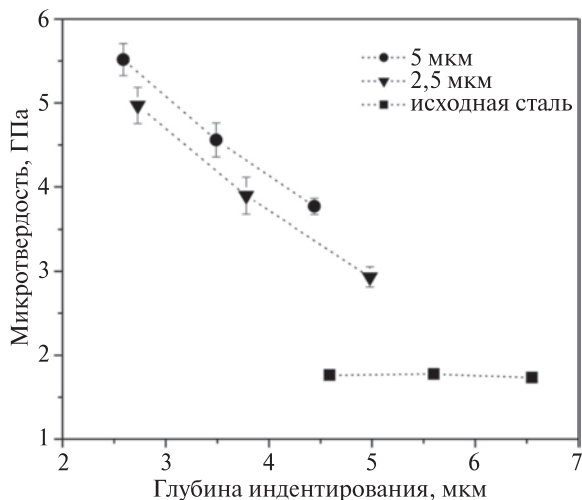


Рис. 9.6. Зависимость микротвердости от глубины проникновения индентера в исходном образце стали и образцах с различной толщиной покрытия Ti после воздействия КПП

Выше было показано, что воздействие КПП приводит к модификации тонкого поверхностного слоя толщиной несколько десятков микрометров. Ввиду этого для анализа механических свойств наиболее целесообразно использовать методы испытаний, «чувствительные» к таким тонким слоям, например определение микротвердости или коэффициента трения. Вместе с тем при определенных условиях можно использовать и другие виды испытаний, в частности на одностороннее растяжение. Они могут быть использованы на образцах, для которых выполняется следующее условие: $z/z_m \leq 50$ (z — толщина образца, z_m — толщина модифицированного слоя), которое предполагает, что изменения механических характеристик будут еще ощутимы. Подобные испытания (рис. 9.7) были проведены на тонких образцах меди, поверхность которых с двух сторон

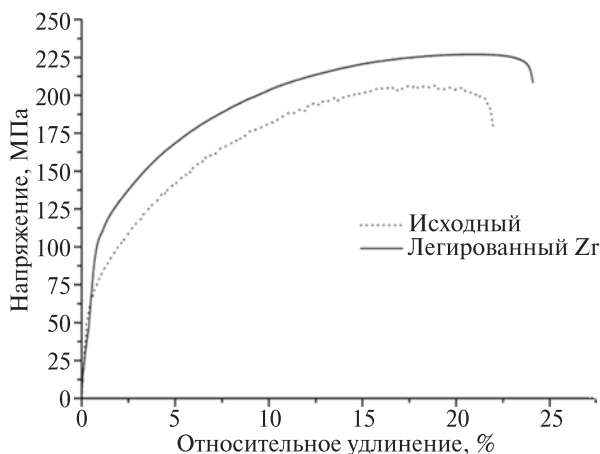


Рис. 9.7. Диаграмма растяжения исходного образца меди и образца меди, легированного цирконием при воздействии КПП

была легирована атомами циркония ($z/z_m \approx 45$) с помощью КПП (6 импульсов, $Q = 68 \text{ Дж/см}^2$). Таким образом, легирование поверхностного слоя цирконием ведет к увеличению пределов текучести и прочности при сохранении пластичности. Данные результаты коррелируют с увеличением микротвердости легированного слоя более чем в три раза. Основными причинами повышения механических характеристик являются диспергирование структуры и формирование частиц упрочняющей фазы Cu_5Zr в легированном слое.

9.2.2. Увеличение плотности дефектов кристаллической решетки

Модифицированный КПП поверхностный слой материала, полученный в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава, характеризуется увеличенной плотностью точечных (неравновесных) дефектов и дислокаций. Воздействие КПП на гетерогенные системы, такие как покрытие — подложка, материалы которых обладают существенно различными теплофизическими характеристиками, а также возникновение гидродинамических неустойчивостей в расплаве могут приводить к формированию пор в поверхностном слое.

Неравновесные точечные дефекты приводят к искажению кристаллической решетки и возникновению механических напряжений.

Как показали исследования дефектной структуры, проведенные с помощью аннигиляции позитронов, в поверхностном слое металлов и сплавов, таких как α -Fe, аустенитная нержавеющая сталь, вольфрам, медь, после воздействия КПП наблюдается присутствие моновакансий. В материалах с гранецентрированной кубической структурой возможно формирование и комплексов вакансий: до четырех вакансий в аустенитной нержавеющей стали и до девяти — в меди.

Формирование развитой дислокационной структуры обусловлено высокоскоростным охлаждением закристаллизовавшегося слоя. При этом плотность дислокаций может достигать значений, характерных для сильнодеформированных металлов. Рост плотности дислокаций приводит к их взаимодействию между собой и торможению в процессе пластической деформации, повышая тем самым прочностные характеристики. При воздействии КПП на титан ($Q = 15\text{--}35$ Дж/см²) диспергирование структуры и увеличение плотности дислокаций являются основными механизмами увеличения микротвердости более чем в два раза. В результате высокоскоростного охлаждения расплава титана после воздействия КПП происходит формирование субмикрокристаллической структуры со средним размером зерен 200–300 нм. Оцениваемая величина термоупругих напряжений составляет 0,5 ГПа, при этом плотность дислокаций в поверхностном слое достигает $2 \cdot 10^{10}$ см⁻².

Формирование дислокаций в модифицированном КПП слое приводит к появлению и других эффектов. В частности, после воздействия КПП на кремний, легированный бором было обнаружено явление формирования фотоэлектродвижущей силы (ЭДС) с напряжением холостого хода около 0,5 В. Данный эффект связывается с формированием сложной дислокационной структуры, возникшей в поле термоупругих напряжений в твердой фазе и «проросших» сквозь кристаллизующийся расплав кремния. Дислокации в легированных полупроводниках, в свою очередь, могут быть причиной ряда электрических эффектов. Дальнедействующие поля упругих напряжений дислокаций приводят к изгибу энергетических зон, являющихся причиной формирования инверсного слоя у поверхности. Фотовольтаический эффект может быть также результатом действия диодных свойств дислокации. В полупроводнике *p*-типа дислокация, отдавая неспаренные электроны близлежащим акцепторам, сама заряжается при этом положительным зарядом. Последующее притяжение к ней отрицательно заряженных акцепторов приводит к формированию отрицательно заряженной «трубки». Эти «встроенные» электрические поля заряженных дислокаций, в свою очередь, могут выступать силовым фактором, обеспечивающим разделение неравновес-

ных фотоэлектронов и фотодырок и приводящим в итоге к образованию фотоЭДС. Сформированные фотовольтаические структуры обладают повышенной температурной и радиационной стойкостью.

9.2.3. Формирование метастабильных фаз

Высокоскоростное охлаждение расплава после воздействия КПП, а также возможность дополнительного введения примесей из остаточной атмосферы вакуумной камеры и легирующих элементов из предварительно осажденного покрытия позволяют синтезировать метастабильные фазы в поверхностном слое обрабатываемого материала.

Одним из наиболее часто наблюдающихся случаев является формирование пересыщенных твердых растворов, т. е. твердых растворов в которых концентрация растворенного элемента превосходит предел растворимости при комнатной температуре либо максимальный предел растворимости на равновесной диаграмме состояния. Пример формирования такого пересыщенного твердого раствора при воздействии КПП на углеродистую сталь с покрытием Ti был приведен выше. Формирование пересыщенных твердых растворов возможно в сплавах без введения в поверхностный слой дополнительных примесей и легирующих элементов. Воздействие КПП на гетерогенные системы в режиме оплавления поверхности обуславливает гомогенизацию структуры и элементного состава. Данное обстоятельство приводит к растворению фаз, ранее присутствовавших в структуре материалов, и формированию пересыщенных твердых растворов, содержащих элементы растворенных фаз, на базе основного элемента сплава.

При воздействии на материалы, испытывающие полиморфные превращения, в их модифицированном слое могут присутствовать высокотемпературные фазы, стабилизированные дополнительными элементами с достаточной для этого концентрацией. Для железа существует схема по Веферу, по которой легирующие элементы классифицируют в зависимости от степени влияния на полиморфные превращения в железе. Например, никель образует с железом сплавы со структурой неограниченного гомогенного твердого раствора и является стабилизатором аустенита. Хром, молибден и титан образуют сплавы с полностью замкнутой γ -областью и гомогенной α -областью. Цирконий формирует сплав с суженной γ -областью, ограниченной гетерогенной областью. Таким образом, хром, молибден, титан и цирконий относятся к ферритостабилизирующим элементам. Легирование под действием КПП углеродистой стали никелем приводит к формированию поверхностного слоя, содержащего только твердый раствор на основе аусте-

нит, концентрация никеля в слое составляет 20–25 атомных процента. Азот также относится к аустенитостабилизирующим элементам, поэтому воздействие на железо и стали КПП, генерируемых в атмосфере азота, может приводить к диффузии атомов азота из остаточной атмосферы в глубь обрабатываемого материала и формированию так называемого азотистого аустенита. Присутствие азота в остаточной атмосфере обуславливает формирование твердых растворов на основе аустенита, в том числе и при легировании стали ферритостабилизирующими элементами, такими как молибден и хром. Однако толщина аустенит содержащего слоя ограничена диффузионной глубиной проникновения азота, которая, как правило, меньше толщины легированного слоя.

Представим более подробно влияние формирования высокотемпературной фазы на механические свойства на примере легирования поверхностного слоя титана атомами молибдена под действием КПП, генерируемых в атмосфере водорода. Титан может существовать в двух аллотропических модификациях — низкотемпературной (α -фаза) и высокотемпературной (β -фаза). Низкотемпературная α -фаза титана имеет гексагональную кристаллическую решетку (пространственная группа симметрии $P6/mmm$). При температуре выше 882 °С стабильной является β -фаза, имеющая объемноцентрированную кристаллическую структуру (пространственная группа симметрии $Im3m$). Молибден, согласно диаграмме состояния Ti-Mo, образует непрерывный ряд твердых растворов на основе β -Ti и относится к группе легирующих элементов титана, которая называется β -стабилизаторы. Данные элементы понижают температуру полиморфного превращения и сужают тем самым область существования α -фазы. В сплавах титана с легирующими элементами первой группы при достаточно большой их концентрации твердый раствор на основе β -фазы сохраняется до комнатной температуры. Для стабилизации высокотемпературной фазы концентрация легирующего элемента должна быть выше определенного предела, называемого критической концентрацией. Для молибдена она составляет 5,2–7,4 атомных процента. Сплавы титана, содержащие β -Ti, обладают более высокими прочностными характеристиками.

В случае воздействия КПП, генерируемых в атмосфере водорода, на систему «покрытие молибдена на титане» происходит формирование легированного молибденом слоя, содержащего твердый раствор β -Ti(Mo) (рис. 9.8). При плотности поглощенной энергии 13 Дж/см² и концентрации молибдена 8,5 атомного процента, легированный слой является однофазным и представляет собой твердый раствор β -Ti(Mo). При плотности поглощенной энергии 19 и 23 Дж/см² концентрация молибдена составляет 5,1 и 4,8 атомного процента соответственно, что ниже

критического показателя. В результате происходит частичный мартенситный переход в низкотемпературную фазу с образованием переходной мартенситной орторомбической фазы.

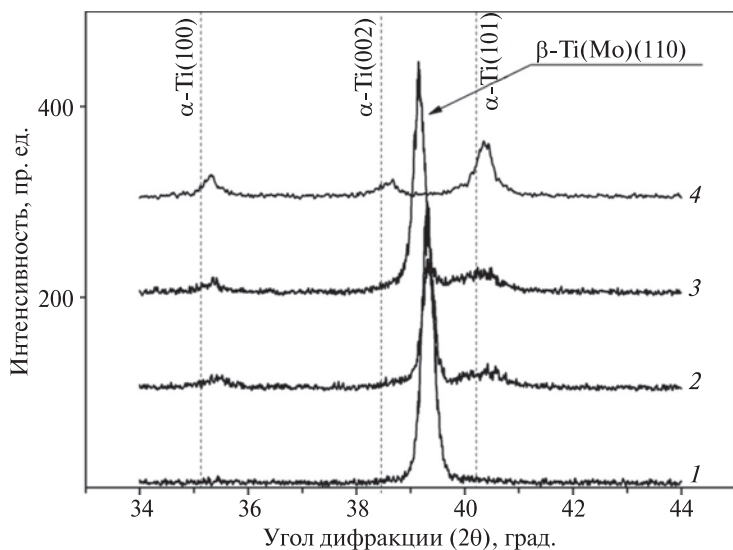


Рис. 9.8. Участки рентгенограмм образцов системы «покрытие молибдена на титане», обработанной КПП в атмосфере водорода при $Q = 13$ Дж/см² (1), $Q = 19$ (2), $Q = 23$ (3) и $Q = 35$ Дж/см² (4)

Формированию однофазной системы на основе твердого раствора β -Ti(Mo) в результате воздействия КПП при $Q = 13$ Дж/см² приводит к повышению микротвердости до 4,2 ГПа (рис. 9.9). При повышении Q до 19 Дж/см² микротвердость снижается до 3,9 ГПа, что является следствием снижения объемного содержания твердого раствора β -Ti(Mo). При увеличении Q КПП до 35 Дж/см² микротвердость поверхностного слоя снижается до 2,9 ГПа. При данном режиме воздействия концентрация молибдена не позволяет стабилизировать высокотемпературную β -фазу титана, в результате чего легированный слой представляет собой низкотемпературную α -фазу титана. Увеличение микротвердости, по сравнению с исходным титаном, в данном случае обусловлено действием зернограницного, твердорастворного и деформационного механизмов упрочнения.

Возможно формирование метастабильных фаз и более сложного состава. Например, при легировании сплава Al–12 % Si атомами Zr под действием КПП ($Q = 35$ Дж/см²) в поверхностном слое было установ-

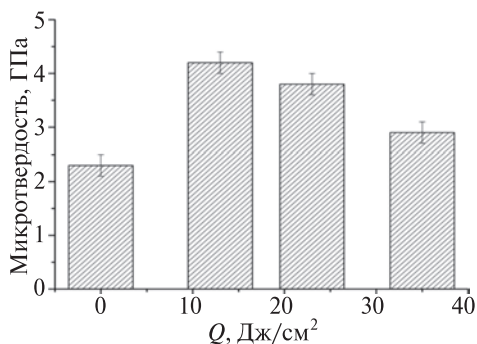


Рис. 9.9. Микротвердость исходного образца титана и образцов, легированных атомами молибдена в результате воздействия КПП в атмосфере водорода при различной плотности поглощенной энергии

лено формирование метастабильной фазы $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{Zr}$ с тетрагональной кристаллической структурой D0_{22} . Данная фаза является твердым раствором на основе интерметаллида, формируется в условиях быстрого охлаждения и отличается от равновесной фазы $\text{Al}_3\text{Zr}-\text{D0}_{23}$ уменьшенным параметром кристаллической решетки c $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{Zr}$, присутствует в виде дисперсных включений размером 200–300 нм. Основная фазовая, составляющая легированного слоя — пересыщенный твердый раствор $\text{Al}(\text{Si})$ с субмикроструктурной структурой. Микротвердость легированного слоя после воздействия КПП увеличивается в 2,5 раза по сравнению с исходным образцом сплава. Упрочнение сплава объясняется действием одновременно нескольких факторов: формированием включений фазы $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{Zr}$, образованием твердого раствора на основе алюминия, а также диспергированием структуры.

9.2.4. Комплексный анализ механизмов упрочнения

В вышеприведенных примерах упрочнение поверхностного слоя достигается за счет одновременного действия нескольких механизмов. Сравнительный анализ комплекса экспериментальных данных часто позволяет оценить механизмы, вносящие наибольший вклад в упрочнение. На рис. 9.10 отображены закономерности изменения микротвердости при легировании поверхностного слоя углеродистой стали атомами Zr , Mo и Cr .

При легировании цирконием достигается наибольшая твердость по сравнению с другими легирующими металлами. В результате было обнаружено формирование приповерхностного слоя толщиной 0,2 мкм, содержащего нитрид ZrN , который характеризуется величиной твердости ~15 ГПа. Очевидно, что наличие поверхностного нитрида циркония обуславливает резкий рост величины твердости в области малых нагрузок

при индентировании. Твердость индентруемых слоев, легированных цирконием, глубиной 1,0 мкм составляет ~10 ГПа, а при увеличении глубины индентирования до 3,6 мкм уменьшается до 6 ГПа. Поскольку формирование нитридов хрома и молибдена не было обнаружено в результате фазового анализа, можно предположить, что именно формирование нитрида обеспечивает значительное увеличение микротвердости поверхностного слоя стали, легированной цирконием в области малых глубин индентирования.

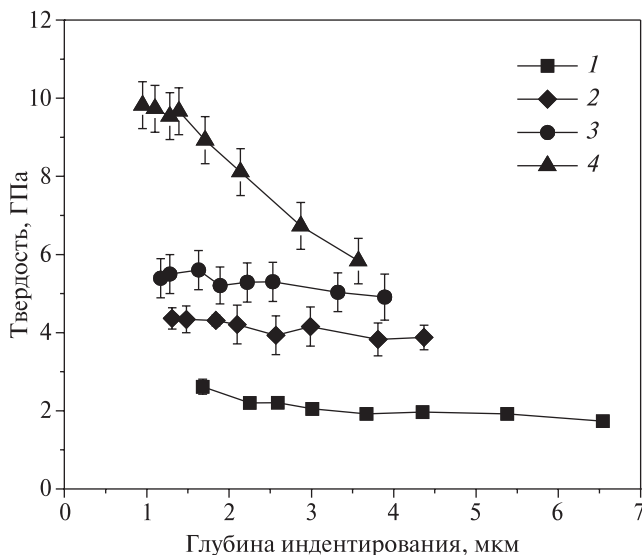


Рис. 9.10. Зависимость микротвердости исходной стали Ст3 и ее поверхностных слоев, легированных металлами под действием одного импульса КПП ($Q = 13 \text{ Дж/см}^2$), от глубины индентирования:
 1 – исходная сталь Ст3; 2 – легирование хромом;
 3 – легирование молибденом; 4 – легирование цирконием

Существенными при воздействии КПП являются вклады зернограничного и деформационного механизмов упрочнения. При одинаковых режимах воздействия микротвердость поверхностных слоев углеродистой стали Ст3 и стали, легированной хромом, имеет близкие значения ~4 ГПа. Можно предположить, что в данном случае легирования, как и в случае непосредственного воздействия КПП на сталь, основными причинами увеличения микротвердости по сравнению с исходной сталью будут выступать диспергирование структуры и увеличение плотности дефектов.

Необходимо учитывать и вклад твердорастворного механизма упрочнения, обусловленного упругим взаимодействием поля напряжений дислокаций с полем напряжений, возникающим в результате искажения решетки за счет разницы в размерах атомов растворенного элемента и растворителя. Согласно данным прецизионного измерения параметра решетки твердых растворов методом рентгеноструктурного анализа наибольшее искажение решетки твердого раствора достигается в результате легирования цирконием и молибденом. По этой причине при легировании молибденом следует ожидать действие двух основных механизмов упрочнения: зернограницного и твердорастворного. Их действие должно приводить к отсутствию зависимости микротвердости от глубины индентирования в случае однородной дефектной и зеренной структуры легированного слоя. Подобное поведение микротвердости для поверхностных слоев, легированных хромом и молибденом, показано на рис. 9.10. Вклад твердорастворного механизма упрочнения можно ожидать и при легировании цирконием на глубине индентирования более 3–4 мкм, где влияние поверхностного нитрида циркония будет менее значительным.

Увеличение твердости поверхностного слоя отражается и на его трибологических характеристиках (рис. 9.11). Уменьшение коэффициента трения достигается при легировании поверхностных слоев стали Ст3

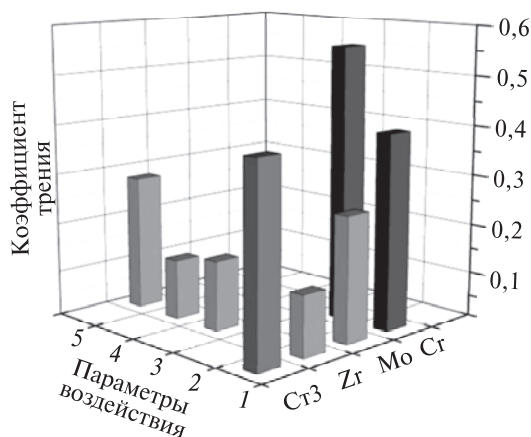


Рис. 9.11. Коэффициент трения углеродистой стали, легированной атомами различных металлов при воздействии КПП:
 1 – $Q = 13 \text{ Дж/см}^2$, один импульс; 2 – $Q = 13 \text{ Дж/см}^2$, пять импульсов; 3 – $Q = 20 \text{ Дж/см}^2$, один импульс;
 4 – $Q = 35 \text{ Дж/см}^2$, один импульс; 5 – $Q = 40 \text{ Дж/см}^2$, один импульс

цирконием (в 3,7 раза) и молибденом (в 1,5 раза). Известно, что коэффициент трения (μ) обратно пропорционален пределу текучести σ_T и прямо пропорционален пределу сдвиговой прочности τ_{Π} : $\mu = \tau_{\Pi} / (S \sigma_T)$, где S — фактическая площадь контакта взаимодействующих тел. Характеристики σ_T и τ_{Π} связаны с измеренной величиной твердости как $H \approx 3\sigma_T \approx 6\tau_{\Pi}$.

Сравнивая данные измерения микротвердости и коэффициента трения (см. рис. 9.10, 9.11), можно сделать вывод, что наименьшее значение коэффициента трения в случае легирования стали молибденом и цирконием соответствует наибольшей величине упрочнения в этих случаях. Однако следует учитывать, что твердость — лишь один из факторов, влияющих на коэффициент трения.

9.3. Термическая стабильность структурно-фазового состояния и механических свойств

Воздействие КПП на материалы приводит к формированию метастабильного структурно-фазового состояния их поверхностных слоев. Ввиду этого актуален вопрос термической стабильности прочностных свойств синтезированных в поверхностном слое структур. Ранее уже упоминалось, что при легировании поверхностного слоя элементами предварительно нанесенного покрытия и последующего воздействия КПП происходит формирование пересыщенных твердых растворов и высокотемпературных фаз, стабилизированных легирующими элементами. Отжиг синтезированных таким образом поверхностных слоев должен приводить к переходу их структуры в равновесное состояние за счет интенсификации диффузии при термическом воздействии. На примере поверхностного слоя титана, легированного атомами хрома под действием КПП, генерируемых в атмосфере азота, можно рассмотреть изменения, происходящие в поверхностном слое при отжиге.

После отжига при температуре 400 °С микротвердость поверхностного слоя повышается до 10,4 ГПа при глубине индентирования 1,3 мкм (рис. 9.12). С увеличением температуры термического воздействия микротвердость поверхностного слоя снижается до 5,7 (при 500 °С) и до 5,0 ГПа (при 600 °С) при глубинах индентирования 1,8 и 1,9 мкм соответственно. В этом случае микротвердость указанного слоя становится ниже микротвердости поверхностного до термического воздействия. При температуре 600 °С также происходит снижение микротвердости до 3,3 ГПа при глубине индентирования 3,5 мкм.

Изменение микротвердости обусловлено структурно-фазовыми превращениями, происходящими в поверхностном слое при отжиге. При термическом воздействии на систему Cr-Ti при температуре 400 °С в результате диффузии атомов хрома происходит частичный распад твердого раствора β -Ti(Cr), образованного в результате воздействия КПП, формирование мартенситной орторомбической фазы α'' -Ti, а также дисперсных выделений интерметаллида TiCr_2 . Выделение этих двух фаз из β -Ti(Cr) и приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя, несмотря на уменьшение концентрации β -Ti(Cr). При температуре 500 °С происходит полный распад твердого раствора β -Ti(Cr) и уменьшение микротвердости. Коагуляция выделений TiCr_2 , а также рекристаллизация при температуре отжига 600 °С, влекущая за собой увеличение размера кристаллитов и снижение плотности дислокаций, ведут к дальнейшему уменьшению микротвердости.

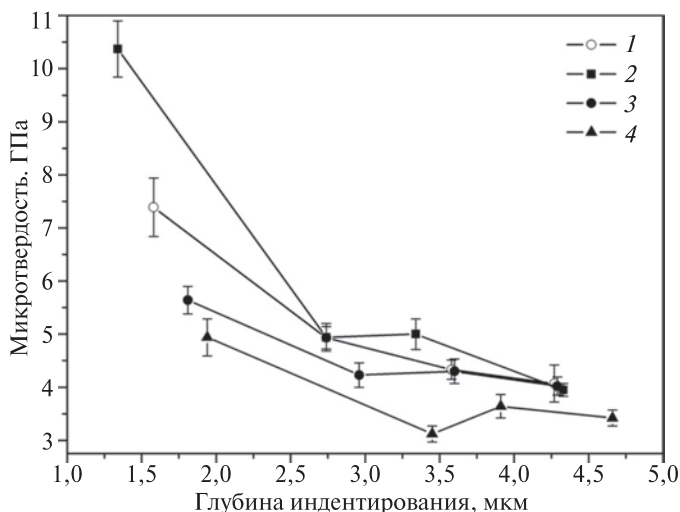


Рис. 9.12. Зависимость микротвердости от глубины индентирования поверхностного слоя титана, легированного хромом, при воздействии КПП с $Q = 19 \text{ Дж/см}^2$ до отжига (1) и после отжига при температуре 400 °С (2), 500 °С (3), 600 °С (4); время отжига 1 ч

Похожее поведение микротвердости наблюдается при отжиге и сложнолегированных промышленных сплавов с гетерогенной структурой, подвергнутых воздействию КПП. В частности, обработка КПП при 23 Дж/см² стали Р18 (содержащей 18 мас. % W и другие легирую-

щие элементы, такие как Cr, V, Mo) приводит к частичному растворению упрочняющих карбидов типа M_6C и MC и формированию легированного аустенита. Так, исследования поперечного сечения образца, обработанного КПП, проведенные с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 9.13, *a*), показали, что в результате воздействия формируется модифицированный (расплавленный) слой толщиной ~25 мкм, не содержащий карбиды. В нижележащем нерасплавленном слое, благодаря элементному контрасту хорошо выделяются светлые включения карбидов различной формы и размера. Характерной чертой модифицированного слоя является наличие пластинчатых структур со светлыми границами, что указывает на более высокое содержание вольфрама. Согласно данным рентгенофазового анализа пластинчатые структуры, окруженные по границам высоколегированным аустенитом, состоят из фазы железа с объемноцентрированной кубической кристаллической структурой (δ -феррит). Растворение упрочняющих карбидов приводит к уменьшению микротвердости с 10 до 7 ГПа.

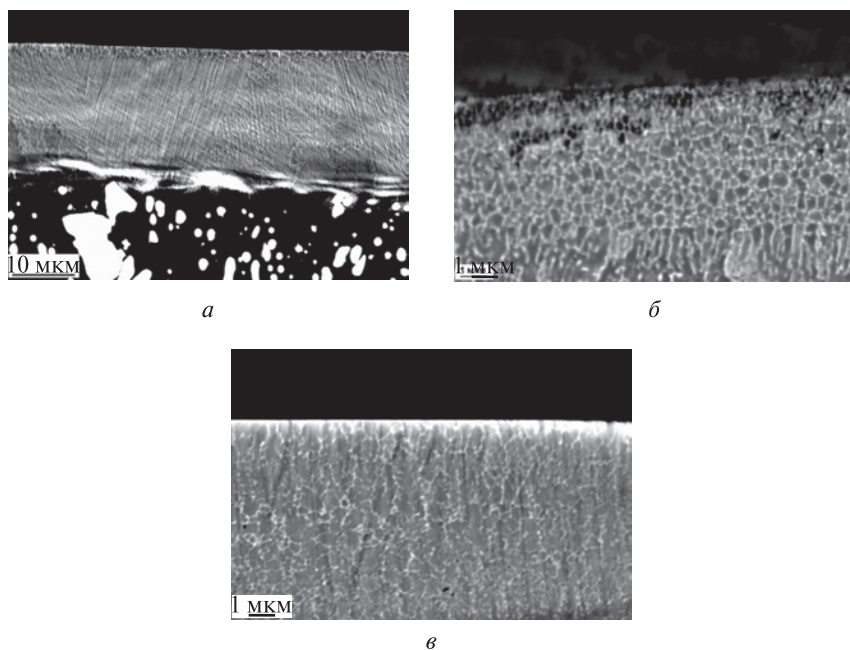


Рис. 9.13. Морфология поперечного сечения образцов стали P18, обработанных КПП (*a*) с последующим отжигом при 800 °С в течение одного часа (*б*), при 600 °С в течение трех часов (*в*)

Отжиг в течение одного часа при 600 °С приводит к частичному распаду аустенита и появлению дисперсных карбидов. Полный распад аустенита происходит при температуре отжига 800 °С, при этом наблюдается рекристаллизация модифицированного слоя и формирование равноосной зеренной структуры (рис. 9.13, б). Распад аустенита сопровождается выделением карбидов по границам зерен. Увеличение времени выдержки при 600 °С не приводит к полному распаду аустенита, однако наблюдается переход от пластинчатой структуры к структуре с равноосными зёрнами во всем модифицированном слое и выпадение мелкодисперсных карбидов по границам (рис. 9.13, в).

Микротвердость существенно зависит от происходящих при отжиге структурных изменений. Отжиг при температуре 400 °С в течение одного часа не влияет на микротвердость (рис. 9.14), что объясняется стабильностью высоколегированного аустенита при этой температуре. Отжиг при 600 °С приводит к увеличению микротвердости (по сравнению с микротвердостью после воздействия КПП) до ~10 ГПа, величина которой сохраняется по всей глубине индентруемого слоя в отличие от исходного образца. Рост микротвердости связан с частичным распадом аустенита, выделением из него легирующих элементов и формированием мелкодисперсных карбидов. Последующее увеличение температуры отжига до 800 °С приводит к понижению микротвердости до 7,5 ГПа, что связано с рекристаллизацией поверхностного слоя и уменьшением плотности дефектов.

Увеличение времени отжига до трех часов при 600 °С приводит к росту микротвердости до 12 ГПа (рис. 9.15). Структура модифицированного слоя при данном комбинированном воздействии характеризуется присутствием мелкодисперсных карбидов, продолжающих выделяться из остаточного аустенита. Следует отметить, что в исходном образце после отжига в аналогичных условиях происходит уменьшение микротвердости до 8,5–9 ГПа, обусловленное протекающим при отжиге процессом коагуляции карбидных частиц.

Приведенные примеры показывают, что комбинированное плазменное и термическое воздействие может рассматриваться как аналог процесса старения: поверхностная закалка материала, происходящая из расплава, и последующий отжиг, приводящий к выделению дисперсных упрочняющих частиц. Несмотря на ухудшение прочностных характеристик поверхностного слоя высоколегированной стали, высокоэнергетическое плазменное воздействие может быть использовано для устранения карбидной неоднородности — преимущественного расположения эвтектических карбидов по границам зерен, что приводит к сколам и выкрашиванию рабочей кромки инструмента.

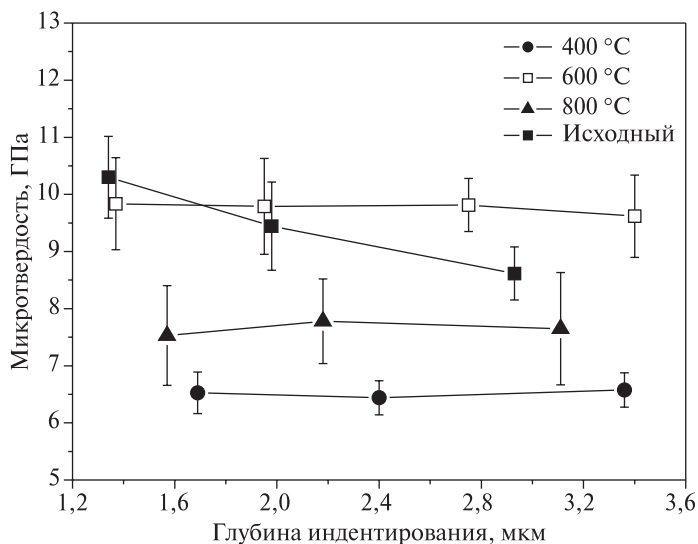


Рис. 9.14. Зависимость микротвердости от глубины проникновения индентора в исходном образце и образцах стали Р18, обработанных КПП с последующим отжигом в течение одного часа при различной температуре

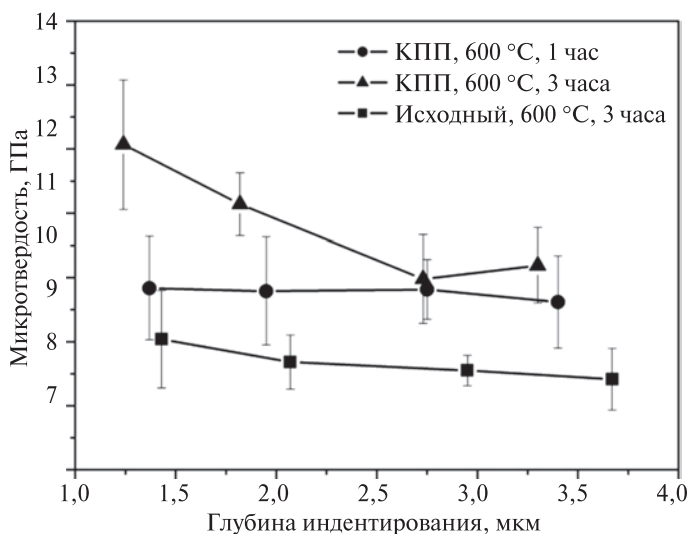


Рис. 9.15. Зависимость микротвердости от глубины проникновения индентора в образцах стали Р18 до и после воздействия КПП, отожженных при 600 °C в течение различного времени

Последующая термообработка оплавленного слоя позволяет восстановить прочностные характеристики быстрорежущей стали и получить более равномерное распределение дисперсных карбидов в модифицированном объеме.

В поверхностном слое, синтезированном при воздействии КПП, при отжиге могут проходить и более сложные фазовые превращения, отражающиеся на его механических свойствах. Ранее приводился пример формирования метастабильной фазы $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{Zr}$ с тетрагональной кристаллической структурой D0_{22} в сплаве $\text{Al}-12\% \text{Si}$, легированном атомами Zr под действием КПП ($Q = 35 \text{ Дж/см}^2$). Мелкодисперсные включения фазы $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{Zr}$ размером $200-300 \text{ нм}$ (рис. 9.16, *а*) обеспечивают существенное увеличение микротвердости. При изотермическом отжиге в течение 30 мин при температуре $450-500^\circ\text{C}$ наблюдается коагуляция преципитатов данной фазы (рис. 9.16, *б*, *в*), а также уменьшение в ней концентрации атомов кремния. Увеличение температуры отжига до 550°C приводит к существенному уменьшению концентрации фазы $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{Zr}$ и формированию новой равновесной в системе Al-Si-Zr фазы ZrSi_2 , преципитаты которой имеют форму пластин.

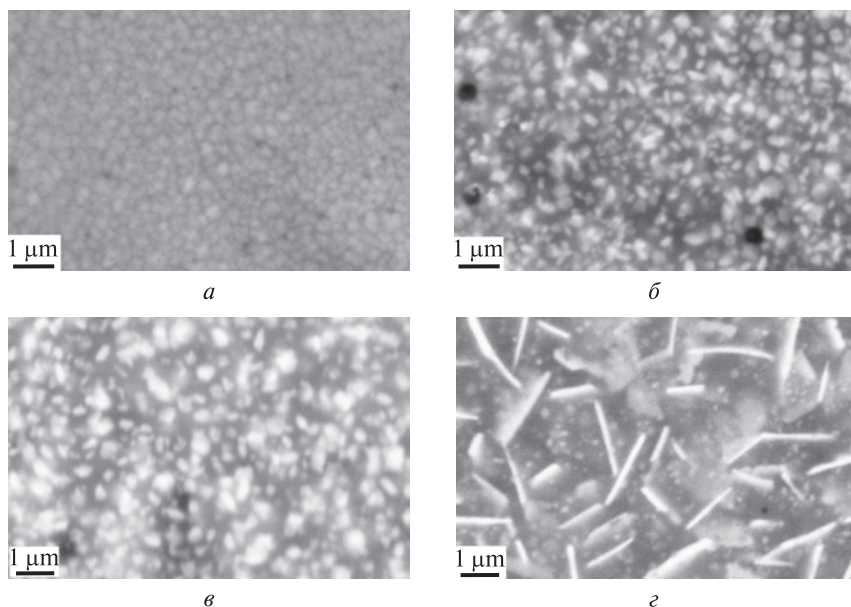


Рис. 9.16. Морфология поверхности образцов Zr -силумина, обработанных КПП при $Q = 35 \text{ Дж/см}^2$, до изохорного отжига (*а*) и после изохорного отжига (30 мин) при 450°C (*б*), 500°C (*в*) и 550°C (*г*)

Микротвердость исходного образца (HV_0) силумина составляет 0,55 ГПа, что соответствует табличному значению микротвердости сплава АК12.

Структурно-фазовые превращения в модифицированном слое обуславливают изменение микротвердости, которая после воздействия КПП составляла 1,35 ГПа. Последующий отжиг при 450 °С приводит к ее уменьшению до 1,01 ГПа в результате коагуляции упрочняющих частиц. С дальнейшим увеличением температуры отжига микротвердость модифицированного слоя уменьшается и при 550 °С составляет 0,72 ГПа, что в основном обусловлено частичным растворением выделений фазы $(Al_{1-x}Si_x)_3Zr$. При этом формирование крупных пластинчатых выделений $ZrSi_2$ не компенсирует уменьшение микротвердости. Следует отметить, что при отжиге уменьшается и микротвердость исходного образца, подвергнутого отжигу при такой же температуре до 0,50 ГПа вследствие происходящих процессов возврата и роста зерен.

Таким образом, относительная микротвердость легированного цирконием поверхностного слоя сплава Al–12 % Si остается на ~40 % больше, чем микротвердость исходного образца при высоких для алюминиевых сплавов температурах.

Материалы, представленные в данной главе, показывают, что современные методы модификации поверхности, основанные на воздействии пучками высокоэнергетических частиц и обеспечивающие существенное улучшение поверхностно-чувствительных свойств, приводят к формированию метастабильного состояния. Изучение существующих в настоящее время теорий о строении и свойствах метастабильных материалов, их временной и термической стабильности является одним из значимых направлений подготовки специалистов в области физики твердого тела и материаловедения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. — М. : Академия, 2005. — 192 с.

Бернштейн, М. Л. Механические свойства металлов / М. Л. Бернштейн, В. А. Займовский. — М. : Металлургия, 1979. — 496 с.

Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. — М. : Академкнига, 2007. — 398 с.

Глезер, А. М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А. М. Глезер, И. Е. Пермякова. — М. : Физматлит, 2012. — 360 с.

Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. — М. : Физматлит, 2005. — 416 с.

Золоторевский, В. С. Механические испытания и свойства металлов / В. С. Золоторевский. — М. : Металлургия. — 304 с.

Кирпиченко, Ю. Е. Основы трибологии: Теория. Лабораторный практикум. Упражнения / Ю. Е. Кирпиченко, А. Ф. Трофименко. — Гомель : Инфотрибо, 1995. — 224 с.

Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / К. Коч [и др.]. — М. : Физматлит, 2012. — 448 с.

Механические испытания материалов : Лабораторный практикум / сост.: А. Г. Кипарисов [и др.] ; Нижегород. гос. техн. ун-т. — Н. Новгород, 2004. — 81 с.

Митин, Б. С. Порошковая металлургия аморфных и микрокристаллических материалов / Б. С. Митин, В. А. Васильев. — М. : Металлургия, 1992. — 128 с.

Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А. П. Ласковнев [и др.]. — Минск : Беларус. навука, 2013. — 287 с.

Модификация титана при воздействии компрессионными плазменными потоками / В. М. Асташинский [и др.]. — Минск : Беларус. навука, 2016. — 179 с.

Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалеиро, Д. де Хоссона. — М. : Техносфера, 2011. — 752 с.

Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Э. В. Козлов [и др.]. — М. : Физматлит, 2016. — 304 с.

Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов : учебник / В. А. Грибков [и др.] ; под ред. Б. А. Калина. — М. : Круглый год, 2001. — 528 с.

Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. — М. : Metallurgia, 1987. — 328 с.

Углов, В. В. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов [и др.]. — Минск : БГУ, 2013. — 248 с.

Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. — М. : Мир, 1986. — 558 с.

Фридман, Я. Б. Механические свойства металлов : в 2 ч. / Я. Б. Фридман. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Машиностроение, 1974.

Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. — М. : Мир, 1972. — 408 с.

Ohring, M. Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure / M. Ohring. — San Diego : Academic Press, 2002. — 794 p.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	4
1.1. Кристаллическая решетка твердых тел.....	4
1.2. Кристаллографические обозначения направлений и плоскостей в кристаллах.....	10
1.3. Дефекты кристаллического строения твердых тел.....	12
1.4. Формирование твердой фазы из неупорядоченной фазы. Монокристаллы и поликристаллы	19
2. УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	25
2.1. Деформация кристаллов. Виды деформаций.....	25
2.2. Механическое напряжение. Тензор напряжений	33
2.3. Элементарный и обобщенный закон Гука для изотропных тел	35
2.4. Закон Гука для анизотропных кристаллов.....	39
3. ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	42
3.1. Дислокационный механизм пластической деформации	42
3.2. Механизмы упрочнения твердых тел.....	52
4. МЕТОДЫ И ВИДЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ	66
4.1. Статические испытания	70
4.1.1. Испытания на растяжение	71
4.1.2. Испытания на сжатие.....	74
4.1.3. Испытания на изгиб.....	77
4.1.4. Испытания на кручение	80
4.2. Динамические испытания.....	82
4.3. Трибологические испытания	89
4.4. Твердость.....	95
4.4.1. Твердость по Бринеллю.....	97
4.4.2. Твердость по Виккерсу	100
4.4.3. Твердость по Роквеллу.....	101

4.4.4. Сопоставление значений твердости	103
4.4.5. Микротвердость	104
4.4.6. Методы царапания и динамические способы оценки твердости	105
5. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ. НАНООБЪЕКТЫ.....	108
6. ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	114
6.1. Общие представления о нанокристаллических материалах	114
6.2. Структурные особенности нанокристаллических материалов.....	118
6.3. Процессы пластической деформации в нанокристаллических материалах	123
6.4. Влияние границ раздела на скольжение решеточных дислокаций	128
6.5. Механизмы деформации, связанные с ускоренной диффузией по границам зерен	130
6.6. Зернограничное скольжение в нанокристаллических материалах	134
7. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ	136
7.1. Атомная структура аморфных твердых тел.....	136
7.2. Методы получения аморфных материалов.....	139
7.3. Дефекты в аморфных структурах	143
7.4. Механические свойства аморфных твердых тел	144
8. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ.....	149
8.1. Основные методы формирования тонких пленок	149
8.2. Внутренние напряжения в пленках	152
8.3. Пленки с повышенной твердостью	155
9. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ С МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ.....	156
9.1. Компрессионные плазменные потоки	158
9.2. Механические свойства поверхностных слоев, синтезированных при воздействии компрессионных плазменных потоков.....	161
9.2.1. Диспергирование структуры	161
9.2.2. Увеличение плотности дефектов кристаллической решетки	165
9.2.3. Формирование метастабильных фаз	167
9.2.4. Комплексный анализ механизмов упрочнения	170
9.3. Термическая стабильность структурно-фазового состояния и механических свойств	173
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	180

Учебное издание

Черенда Николай Николаевич
Шиманский Виталий Игоревич
Углов Владимир Васильевич

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Пособие

Ответственный за выпуск *Т. С. Петроченко*
Художник обложки *А. А. Рабкевич*
Технический редактор *В. П. Явуз*
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*
Корректоры *И. В. Сазонова, А. О. Самойленко*

Подписано в печать 19.12.2023. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,69.
Уч.-изд. л. 11,30. Тираж 60 экз. Заказ 418.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.