

УДК 669.24:539.25

МЕТОД УСТАНОВЛЕНИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

© 2024 г. Н. С. Чикунова¹ *, А. В. Столбовский¹, И. В. Блинов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: chikunova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Разработан и предложен алгоритмический подход для установления связи энергии границ зерен с их расположением в структуре. Выполнен сравнительный анализ результатов измерений относительных энергий границ зерен методом анализа формы канавки травления между «ручным» измерением и разработанным алгоритмическим подходом на примере ультрамелкозернистого никеля, полученного при помощи интенсивной пластической деформации.

Ключевые слова: сверхтонкая зернистая структура, интенсивная пластическая деформация, сканирующая туннельная микроскопия, относительная энергия границ зерен

DOI: 10.31857/S0367676524090136, EDN: ODFRSC

ВВЕДЕНИЕ

Ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы обладают улучшенными механическими, химическими и физическими свойствами по сравнению с их аналогами, структура которых состоит из крупных кристаллитов [1–3]. Большой популярностью для измельчения структуры пользуются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), поскольку при таком воздействии особые свойства материала обеспечиваются деформационно-модифицированным состоянием границ зерен (ГЗ) [4] в сочетании с субмикроструктурной (СМК) структурой.

Считается, что распределение ГЗ в структуре и их характеристики могут в значительной степени определять физические свойства металлов, что может быть использовано для целенаправленного формирования в структуре «необходимых» границ зерен для получения определенных свойств [5–7]. В результате возникает метод зернограничного инжиниринга, т.е. управления свойствами материалов путем изменения зернограничной структуры [7].

Такой подход может быть развит и применен в материалах, полученных методом интенсивной пластической деформации, поскольку в зависимости от режимов ИПД в материале могут формироваться различные типы границ зерен [6]. Получаемая при воздействии ИПД структура материала является неоднородной [8–10]. Скопление мелких

кристаллитов чередуется с группами более крупных зерен. Также материалы, полученные ИПД, обладают очень высокой плотностью границ зерен, играющих важную роль в достижении улучшенных характеристик, что позволяет рассматривать УМЗ материалы как материалы, управляемые внутренними интерфейсами.

Повышенная энергия является одним из основных признаков деформационно-модифицированного состояния ГЗ [11], поскольку введение в границу избыточных дефектов при ИПД изменяет ее атомную структуру и сообщает дополнительную энергию. Анализ энергии границ зерен позволяет количественно оценить их деформационно-модифицированное состояние.

Поэтому при изучении УМЗ материалов повышенное внимание уделяется как структуре зерен, так и самим межзеренным границам [12].

Наиболее распространенным способом экспериментального определения энергий границ зерен является измерение геометрии термических канавок, образующихся в местах пересечения границ со свободной поверхностью [13].

В настоящее время благодаря высокому разрешению в горизонтальной и вертикальной плоскости для исследования канавок травления границ зерен, а также оценки их относительной энергии все чаще используют методы сканирующей зондовой микроскопии [14, 15].

Однако существующие методы измерений относительной энергии границ зерен имеют ряд недостатков, таких как выборочный анализ отдельных ГЗ и последующая «ручная» обработка изображений. При этом оценка энергии границ как характеристики структуры приводится как средняя величина по всем измеренным энергиям без привязки к элементам самой структуры [16, 17, 18]. Известно [19], что деформационно-модифицированные границы зерен отличаются волнистой структурой за счет высокой плотности дефектов, поэтому энергия на одной и той же границе может быть неодинаковой. Поэтому появляется необходимость наглядно соотнести энергию ГЗ с их расположением в структуре, чтобы выделить области структуры с высокой энергией границ и, соответственно, низкой, что невозможно сделать при рассмотрении энергии границ как средней величины по всему участку материала.

Таким образом, характеристика зернограничной структуры для УМЗ материалов является важной задачей, и для анализа ГЗ требуются подходы, которые позволят не только охарактеризовать отдельные границы, но и анализировать их положение в структуре. Поэтому в настоящей работе ставилась задача разработать метод анализа данных о рельефе травления ультрамелкозернистых материалов с привязкой непосредственно к элементам структуры, позволяющий устранить недостатки, связанные с выборочным анализом, и повысить точность оценки относительной энергии границ зерен путем исключения «ручной» обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материала для апробации методики использовался чистый никель. Ультрамелкозернистая структура со средним размером кристаллитов 122 нм была сформирована сдвигом под высоким давлением (СВД) на 5 оборотов при комнатной температуре в наковальнях Бриджмена. Методика получения и подготовка поверхности образцов, а также получение изображений поверхности при помощи сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и анализ структуры ранее описаны в работе [8].

Обработка СТМ-изображений с целью определения мест сформированных канавок травления также производилась по методике, описанной в работе [8]. Предложенный подход дает возможность получить сетку границ зерен, сформированных при травлении, в виде канавок. Это позволяет проводить оценку относительных энергий по уже определенным местам изображения, отвечающим канавкам травления.

Для определения относительной энергии границы зерна γ_{gb}/γ_s использовали уравнение Маллинса, основанное на измерении двугранного угла в корне зернограничной канавки θ [20]:

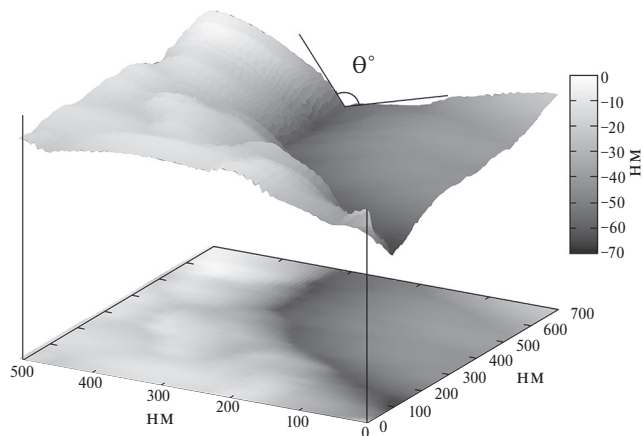


Рис. 1. Трехмерное СТМ-изображение канавки ГЗ и демонстрационная схема измерения двугранного угла θ , необходимого для расчета значения относительной энергии ГЗ в точке измерения.

$$\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s} = 2 \cos \frac{\theta}{2}. \quad (1)$$

На рис. 1 показано трехмерное СТМ-изображение рельефа поверхности, а также демонстрационная схема измерения двугранного угла. Параметры прямых, формирующих угол, рассчитывались методом наименьших квадратов с последующим пересчетом в значение двугранного угла, а затем в значение относительной энергии ГЗ по формуле (1). Оценка точности определения двугранного угла проводилась на основе среднего арифметического от коэффициентов детерминации r^2 (квадрат выборочного коэффициента корреляции), рассчитанных при аппроксимации экспериментальных точек прямыми, образующими угол в центре канавки.

Измерения проводились по всем точкам изображения, определенным как границы зерна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [21] показано, что если линия стыка, на которой граница зерна пересекается с двумя свободными поверхностями, неподвижна и находится в локальном равновесии, то силы, действующие на этот стык со стороны трех поверхностей, должны равняться нулю. Для упрощения измерений энергии границы уравнение Геринга можно сократить, если предположить, что энергии на поверхности γ_s равны с обеих сторон от корня канавки, граница зерна перпендикулярна поверхности, а также не учитывать крутящих моментов [15]. Это позволяет определять значения относительной энергии границы зерна γ_{gb}/γ_s используя уравнение Маллинса (1), основанное на измерении двугранного угла θ в корне зернограничной канавки [20]. Однако данные предположения, как правило, неверны, поэтому

измерение профиля канавки только в одном месте теряет смысл [15]. Для материалов с крупнозернистой структурой отличия в энергии можно оценивать по «усредненному профилю», полученному суммированием и усреднением профиля по всей длине прямолинейного участка границы. Это было реализовано в работах [16, 17], где проводились разовые измерения относительных энергий ГЗ, а анализ взаимосвязей энергии ГЗ со структурой осуществлялся либо через оценку среднего значения по измеренным значениям энергий, либо при помощи анализа распределений энергий ГЗ, как было предложено в работе [22].

В случае ультрамелкозернистой структуры такой подход невозможен по причинам, связанным с практическим отсутствием прямолинейных участков ГЗ. Это приводит к необходимости проводить измерения по всей протяженности отдельно взятой границы, поскольку результат может отличаться на разных участках одной ГЗ в силу того, что деформационно-модифицированные границы зерен отличаются волнистой структурой [19] за счет высокой плотности дефектов.

Также необходимо пояснить, что при использовании алгоритмического подхода каждая граница будет представлять собой отдельное распределение и, очевидно, вклад каждой границы будет пропорционален ее длине. Это отличается от единичного измерения, когда каждая граница вносит одинаковый вклад. Однако, если взять в рассмотрение, что одинаковый вклад границ может быть только в случае одинакового размера кристаллитов, то такое приближение не может считаться адекватно описывающим реальную структуру, где имеется неоднородность по размерам кристаллитов и, соответственно, по вкладу отдельных границ. В то время как измерение по длине границы, т.е. с учетом ее конкретного вклада, имеет большее сходство со структурой в реальных кристаллах. И допущение, позволяющее не учитывать вклад поворотных моментов, также будет справедливо и для предложенного подхода, поскольку формирование гораздо большей выборки при алгоритмическом подходе в итоге будет приводить к усреднению влияния поворотных моментов, даже если их влияние при измерении отдельно взятой границы будет возрастать из-за ее большей длины (вклада) в структуре. Это позволяет не рассматривать возможное влияние поворотных моментов как существенное.

Авторы [13, 15, 17] в своих работах обсуждали погрешности в оценке относительной энергии ГЗ путем измерения геометрии канавок термического травления. В случае получения данных о поверхности травления с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) — это конечное разрешение иглы АСМ и некая относительность в выборе сечений границ, связанная с «ручным» определением нормали к линии ГЗ на изображении. В отличие от

АСМ, сканирующая туннельная микроскопия является бесконтактным методом, поэтому влияние иглы на форму зернограницной канавки травления не играет роли [22]. Однако ошибки, связанные как с произвольностью в выборе участка границы зерна, используемого для определения энергии [13], так и с относительным определением нормали к линии ГЗ, связанные с человеческим фактором, влияют на конечный результат измерения.

Оценка погрешности измерения, связанная с относительной произвольностью выбора угла нормали к линии ГЗ, представлена на рис. 2. График показывает, как увеличение отклонения от нормали влияет на погрешность результата при значениях энергий 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8. При построении профиля канавки случайное отклонение угла сечения от нормали будет приводить к сдвигу измеренных значений двугранного угла в сторону больших значений и, соответственно, меньших энергий. При этом для границ, имеющих большую энергию, отклонение значений будет выше. Таким образом, «ручное» измерение, при котором выбор сечения строго к нормали маловероятен, неизбежно приводит к занижению значений относительных энергий ГЗ. Поэтому автоматизация процесса измерения профиля зернограницной канавки травления не только сводит к минимуму влияние человеческого фактора, но и позволяет повысить объем выборки, что также сказывается на надежности оценок величин относительной энергии ГЗ.

Ранее в работе [8] была представлена методика анализа зеренной структуры по данным о рельефе травления. Предложенные подходы на основе математического анализа поверхности травления

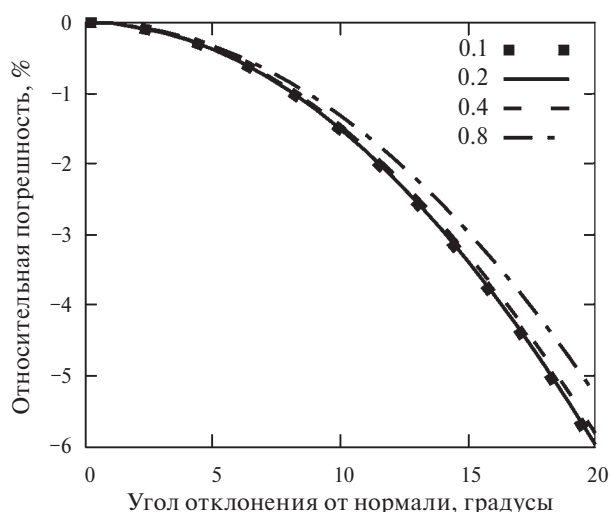


Рис. 2. Зависимости относительной погрешности измерения энергии границ, полученных при обработке профилей в случае отклонения угла сечения от нормали к линии ГЗ. 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 — относительные энергии границ зерен.

позволяют определять на снимке области канавок травления, связанных с границами зерен. Полученные данные о координатах канавок травления позволяют, используя исходный снимок, произвести измерения относительной энергии в каждой точке поверхности, определенной как канавка травления.

Для корректного определения двугранного угла необходимо учесть условия наличия минимума на кривой (корня канавки), как и при «ручном» измерении профиля [16–18, 22]. Кроме того, необходимо точно определить нормаль к линии ГЗ. Если принять во внимание, что при вычислении значения двугранного угла условием наилучшего совпадения профиля сечения с прямыми, образующими угол, является совершенство подгонки, то определение коэффициента детерминации r^2 (чем ближе к единице, тем более совершенна аппроксимация) можно использовать как критерий адекватности описания профиля в виде двух прямых.

При этом для определения нормали можно воспользоваться условием максимального значения энергии при угле 90° по отношению к линии ГЗ. Это значит, что при вращении линии сечения легко можно определить такой угол, при котором значение относительной энергии будет максимальным.

Выполнение описанных выше условий позволяет из всего массива координат, отвечающих ГЗ, выбрать только те, которые удовлетворяют данным условиям. Более того, программная реализация полностью исключает влияние человеческого фактора. Пример работы описанного алгоритма показан на рис. 3.

Необходимо отметить, что коэффициент детерминации r^2 зависит от числа экспериментальных

точек, поэтому в предложенной методике количество экспериментальных точек на каждую линию двугранного угла корня канавки было одинаковым для всех измерений и составляло по 6 точек, т.е. 11 точек на весь профиль. Размер отрезка профиля, используемого для измерения двугранного угла при шаге изображения около 6 нм, составлял приблизительно 60 нм. Очевидно, что часть границ, сформированных кристаллитами, размер которых на изображении меньше определенного значения, а также имеющих излишний аппаратный «шум», будет исключена из рассмотрения по причине низкого значения r^2 . При этом предложенный подход позволяет корректировать количество точек на профиле и значение порога как в большую, так и в меньшую сторону в зависимости от параметров изображения и задач анализа.

Для демонстрационной обработки было выбрано значение 0.9, что позволило на полном изображении получить 2325 значений, удовлетворяющих порогу качества подгонки.

На представленных фрагментах изображения структуры и карты относительных энергий границ становится возможным проведение анализа структуры с учетом энергии границ. Видно, что часть границ представлена фрагментарно, а границы, отвечающие зернам с наименьшим диаметром, либо не вошли в рассмотрение, либо представлены единичными измерениями. При этом наиболее полно описаны ГЗ, имеющие большие энергии. Это можно объяснить тем, что съемки поверхности проходят на пределе разрешающей способности микроскопа, и границы, имеющие меньшую энергию, определяются с большей погрешностью. В то

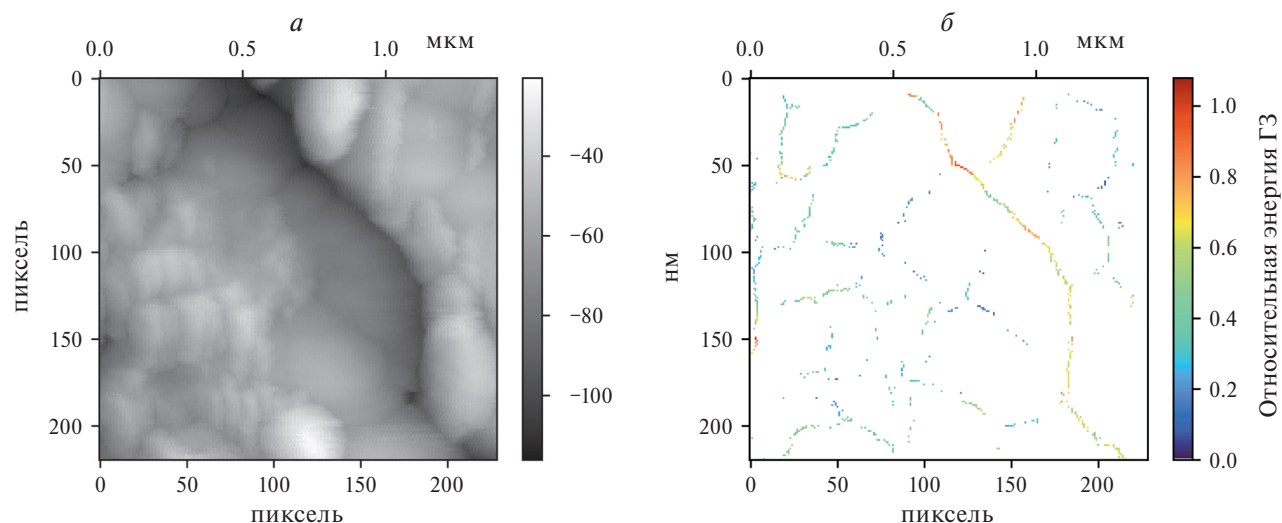


Рис. 3. Фрагмент СТМ-снимка поверхности травления УМЗ никеля, полученного СВД на 5 оборотов (а) и карта относительных зернограницных энергий, полученных с применением алгоритмической обработки с условием $r^2 > 0.9$ (б)

время как границы, имеющие большую энергию, формируют лучше выраженный рельеф за счет их большей скорости вытравливания.

Учитывая возможность совмещения карты относительных энергий ГЗ с исходным изображением, можно проводить анализ с привязкой к конкретным границам, наблюдаемым на исходном изображении поверхности. Это позволяет проводить оценку с привязкой к структуре даже с учетом некоторой фрагментации данных об энергиях. Кроме того, как и в ранее используемых методах оценки, можно использовать данные об энергиях в виде распределения, как представлено на рис. 4. Для сравнения на том же материале был проведен анализ энергий границ зерен «ручным» методом, при котором было получено 59 значений с учетом указанных выше условий. Принимая во внимание особенности алгоритмического подхода, общее распределение измеренных энергий ГЗ будет представлять собой совокупность отдельных распределений с различным объемом выборки, в то время как при «ручном» подходе выборка для отдельно взятой границы будет состоять только лишь из од-

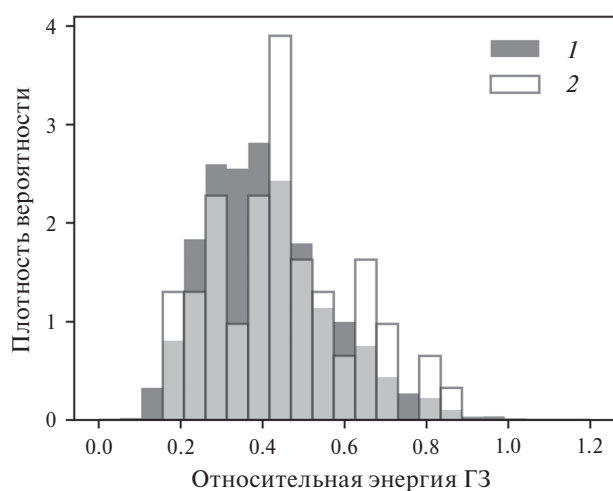


Рис. 4. Гистограммы распределений относительных энергий ГЗ, полученных с помощью алгоритмического подхода (1), в сравнении с результатами, полученными с помощью ручного метода (2).

ного измерения. Поэтому, в сравнении с данными, полученными с использованием алгоритмической обработки, данные «ручной» обработки выглядят несколько фрагментарно, что также может являться следствием влияния фактора «избирательности» при «ручной» обработке изображений.

В случае сравнения средних энергий, полученное значение средней относительной энергии ГЗ

для СВД никеля при алгоритмической обработке составило 0.41, в то время как расчетное значение, полученное при обработке «вручную», составило 0.45. Полученные данные имеют хорошее согласие, а небольшое превышение среднего значения при «ручной» обработке можно объяснить «избирательностью» метода, когда часть границ с низкой энергией может быть не учтена «ручной» обработкой по причине меньшей глубины канавки травления.

Принимая во внимание, что для оценки энергий ГЗ по изображению размером 2.6×2.6 мкм при алгоритмическом анализе было рассчитано несколько тысяч значений, а при «ручной» обработке на этом же участке структуры удалось проанализировать менее ста, результаты наглядно демонстрируют не только преимущества алгоритмического подхода в возможностях анализа и наглядности представления результатов, но и значительное повышение объема (репрезентативности) выборки.

В то же время, как было упомянуто ранее, часть границ, в основном принадлежащих кристаллитам с размером меньше среднего, не вошло в выборку. Это хорошо видно на демонстрационном фрагменте (рис. 3). Поэтому, несмотря на значительно больший размер выборки, как и в случае «ручной» обработки, расчетное среднее значение относительной энергии при алгоритмическом подходе также может приводить к смещенной оценке, не учитывающей в полной мере границы мелких кристаллитов и границы, отсеянные из-за установленного порога критерия оценки качества подгонки. Однако построение карты позволяет учесть полученные фрагментарные значения и принять их в рассмотрение.

Более того, на демонстрационном фрагменте карты относительных энергий видно, что энергии по элементам зернограницной структуры распределены не хаотично, а имеется прямая зависимость от размеров кристаллитов и их относительного расположения в структуре. Видно, что часть кристаллитов формирует агломерацию, имеющую общую внешнюю границу с энергией выше среднего значения, в то время как внутри агломерации энергия границ имеет значения ниже среднего. При этом анализ подобных особенностей неоднородности является важным для понимания формирования и эволюции структуры не только для УМЗ материалов, сформированных ИПД, где формируется сложная иерархическая структура, но и для других случаев, где имеются неоднородности зеренной структуры.

Таким образом, построение карт зернограницных энергий не только имеет очевидные преимущества в представлении результатов, но и позволяет получать дополнительную информацию, необходимую для анализа наблюдаемых неоднородностей зеренной структуры с учетом энергии межкристаллитных границ. Это важно для

последующего целенаправленного формирования в структуре «необходимых» границ зерен с целью получения определенных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные вопросы, связанные с точностью измерения относительных энергий ГЗ при использовании метода анализа зернограницной канавки травления, указывают на существенный вклад в ошибку измерения человеческого фактора. Поэтому использование алгоритмического подхода видится наиболее верным шагом в развитии методики оценки энергий ГЗ. Предложенный подход, основанный на математической обработке для получения сетки границ, последующем алгоритмическом определении угла сечения (нормали) относительно линии границы и дальнейшей оценке значения относительной энергии ГЗ по двугранному углу, позволил практически исключить влияние человеческого фактора на результат измерения. При этом учет точности оценки энергии ГЗ на основе расчета коэффициента детерминации r^2 предоставляет возможность брать в рассмотрение только те участки границ, которые были измерены с достаточной точностью. Это позволяет минимизировать влияние фактора, связанного с несовершенством данных о рельефе (шумов изображения).

Сопоставление информации об энергии ГЗ и исходного изображения рельефа предоставляет возможность дополнительно проводить оценку энергий ГЗ в привязке к границам непосредственно на изображении, в том числе анализировать возможные изменения энергии на протяженности отдельно взятой ГЗ. Это позволяет учитывать в анализе особенности неоднородности как зеренной структуры, так и отдельных границ.

Сравнение результатов алгоритмической оценки среднего значения энергии для УМЗ никеля показало хорошее согласие с данными, полученными «ручной» обработкой. При этом, количество рассчитанных значений энергий демонстрирует значительное повышение репрезентативности выборки при алгоритмическом анализе.

Таким образом, показано, что предложенный метод анализа УМЗ структуры позволяет получать дополнительную информацию, которую не дает «ручной» способ обработки изображений, и представляет собой средство более глубокого анализа рельефа травления.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки России «Функция», № 122021000035-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // *Progr. Mater. Sci.* 2000. V. 45. No. 2. P. 103.
2. Langdon T.G. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. No. 19. P. 7035.
3. Estrin Y., Vinogradov A. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. No. 3. P. 782.
4. Sauvage X., Wilde G., Divinski S.V. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 540. P. 1.
5. Amouyal Y., Rabkin E., Mishin Yu. // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 3795.
6. Watanabe T. // *Res. Mech.* 1984. V. 11. No. 1. P. 47.
7. Emeis F., Peterlechner M., Divinski S.V., Wilde G. // *Acta Mater.* 2018. V. 150. P. 262.
8. Чукунова Н.С., Столбовский А.В., Мурзинова С.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 11. С. 1600; Chikunova N.S., Stolbovsky A.V., Murzinova S.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 11. P. 1631.
9. Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Старенченко В.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 9. С. 1229; Solov'eva Yu.V., Starenchenko S.V., Starenchenko V.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 9. P. 941.
10. Кодиров И.С., Рааб Г.И., Аleshин Г.Н. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 5. С. 619; Kodirov I.S., Raab G.I., Aleshin G.N. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 5. P. 508.
11. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. // *Acta Metall. Mater.* 1993. V. 41. No. 4. P. 1033.
12. Wilde G., Divinski S. // *Mater. Trans.* 2019. V. 60. No. 7. P. 1302.
13. Saylor D., Rohrer G. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. No. 6. P. 1529.
14. Rohrer G.S. // *Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 5881.
15. Haremski P., Eppe L., Wieler M. et al. // *Acta Mater.* 2021. V. 214. P. 116936.
16. Amouyal Y., Rabkin E. // *Acta Mater.* 2007. V. 55. No. 20. P. 6681.
17. Zimmerman J., Sharma A., Divinski S.V., Rabkin E. // *Scripta Mater.* 2020. V. 182. P. 90.
18. Кузнецов П.В., Рахматулина Т.В., Беляева И.В., Корзников А.В. // *ФММ.* 2017. Т. 118. No. 3. С. 255; Kuznetsov P.V., Rakhmatulina T.V., Belyaeva I.V., Korznikov A.V. // *Phys. Met. Metallogr.* 2017. V. 118. No. 3. P. 241.
19. Divinski S.V., Reglitz G., Rosner H. et al. // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 1974.
20. Mullins W.W. // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. P. 333.
21. Herring W.C. *The physics of powder metallurgy*. NY.: McGraw-Hill, 1951. P. 143.
22. Кузнецов П.В., Столбовский А.В., Беляева И.В. // *Физич. мезомех.* 2023. Т. 26. № 2. С. 57; Kuznetsov P.V., Stolbovsky A.V., Belyaeva I.V. // *Phys. Mesomech.* 2023. V. 26. No. 4. P. 415.

Method of establishing the relationship between grain structure and relative energies of grain boundaries

N. S. Chikunova^{1, *}, A. V. Stolbovsky¹, I. V. Blinov¹

¹*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620137, Russia*

**e-mail:chikunova@imp.uran.ru*

An algorithmic approach for determining the relationship between the energy of grain boundaries and their location in the structure has been developed and proposed. A comparative analysis of the results of relative grain boundary energies measurements by the method of etch groove shape analysis for manual measurement and the developed algorithmic approach was carried out on the example of ultrafine-grained nickel obtained by severe plastic deformation.

Keywords: ultrafine grain structure, severe plastic deformation, scanning tunneling microscopy, relative grain boundary energy