

УДК 548.1:533.9

**ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И РОСТА ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
3D и 2D СТРУКТУРАХ****В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко, В.Н. Леонов***Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31**E-mail: val_kir48@mail.ru*

Received 20 December 2011

В работе проведено исследование влияния структуры сплавов на основе железа и циркония и двумерной структуры графена на ориентационные соотношения, характеризующие распределение зерен по размерам. Методика определения размера зерен и ориентационных соотношений между препарированными проекциями зерен по данным оптической металлографии с использованием контрольного образца альфа-железа и реального шлифа стали X18Ni10Ti, сплава циркония (3D-структуры) и графена (2D-структура) позволила сделать заключение о преимущественном выделении зерен, подобных многоугольникам Дирихле с суммой внутренних углов в диапазоне $2\pi - 4\pi$ с уменьшением суммы до $(\pi - 2\pi)$ для графена.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: микроструктура, поликристалл, зерно, термомеханическая обработка, распределение, ориентация.

DISTRIBUTION AND GROWTH FACTORS OF POLYCRYSTALLINE GRAINS IN 2D AND 3D STRUCTURES**V.G. Kirichenko, O.V. Kovalenko, V.N. Leonov***Kharkov Karazin National University, High Technology Institute**31 Kurchatov St. Kharkov, 61108, Ukraine*

In this work we study the influence of the alloys structure based on iron and zirconium, and two-dimensional structure of graphene on the orientation relations that characterize the grain size distribution. Method for determination of grain size and orientation relationships between the prepared projections of grains according to the optical metallography using a control sample of alpha-iron and steel Cr18Ni10Ti real thin section, zirconium alloy (3D-structure) and graphene (2D-structure) allowed the leads to the conclusion of a preferential allocation of grains such as polygons with Dirichlet sum of interior angles in the range $2\pi - 4\pi$ with a decrease in the amount up to $(\pi - 2\pi)$ for graphene.

KEY WORDS: microstructure, polycrystal, grain, thermomechanical treatment, distribution, orientation.

ФАКТОРИ РОЗПОДІЛУ І ЗРОСТАННЯ ЗЕРЕН В ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ 3D і 2D СТРУКТУРАХ**В.Г. Кіриченко, О.В. Коваленко, В.М. Леонов***Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій**61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31*

У роботі проведено дослідження впливу структури сплавів на основі заліза і цирконію та двовимірної структури графену на орієнтаційні співвідношення, що характеризують розподіл зерен за розмірами. Методика визначення розміру зерен та орієнтаційних співвідношень між препарованими проекціями зерен за даними оптичної металографії з використанням контрольного зразка альфа-заліза і реального шліфа сталі X18Ni10Ti, сплаву цирконію (3D-структури) і графена (2D-структура) дозволила зробити висновок про переважне виділення зерен, подібних багатокутникам Дирихле з сумою внутрішніх кутів у діапазоні $2\pi - 4\pi$ із зменшенням суми до $(\pi - 2\pi)$ для графену.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: микроструктура, полікристал, зерно, термомеханічна обробка, розподіл, орієнтація

Значительный интерес представляет широкий круг исследованных метрических, топологических и комбинаторных свойств микроструктуры поликристаллических металлов, сплавов, соединений и минералов. Фундаментальный вопрос состоит в том, насколько характеристики двумерных или одномерных сечений поликристаллических зерен соответствуют восстановленным характеристикам зерен для произвольных поликристаллов твердых тел. Эти проблемы важны и при построении трехмерных структур объектов в ЯМР-томографии [1-4]. Со времен Б. Кавальери [5] обсуждение разнообразных механических и математических проблем, и в частности метод "неделимых" позволило сформулировать принцип Кавальери, состоящий в том, что если пересечь фигуру семейством всех прямых, параллельных заданной, то длины пересечений полностью определяют площадь фигуры. В частности, если у двух фигур эти длины совпадают, то они равновелики. Еще более эффективен принцип Кавальери при анализе объемов тел, например, в компьютерной томографии.

Геометрическая вероятностная феноменология описания фазовых превращений микроструктуры иллюстрируется решением задачи о кристаллизации расплава стали. Кристаллизация расплава стали – это фазовый переход первого рода, протекающий по механизму образования, роста и столкновения зародышей, описываемый сигмовидной кривой "степень превращения – время" [6]. Общность процессов, таким образом, относится к верхней ступени микро-макро иерархии. Результаты работ Джонсона, Мэла и Аврама примерно одинаковы, хотя получены различными методами [7].

Типичный исходный элемент двумерной мозаики – многоугольник, имеющий несколько параметров [4]. Зародышеобразованию соответствует многоугольник Вороного со следующими характеристиками (ρ – плотность зародышей): число узлов многоугольника (n), периметр многоугольника ($p = \rho/4$), площадь многоуголь-

ника ($S = \rho / l$), длина ребра ($l = 3\rho/2$), число ребер, выходящих из узла $30 = n$, суммарная длина ребер, выходящих из типичного узла $\rho / 20 = l$. Среди этих параметров отсутствуют функции распределения зародышей по размерам, геометрическая сумма углов каждого многоугольника в двумерной проекции трехмерных зерен, взаимосвязь распределения суммы углов с размерами зерен.

Целью данной работы является исследование процессов роста зерен в 3D и 2D структурах путем анализа микроструктуры с помощью не применявшихся ранее новых геометрических и статистических факторов. В качестве объектов с различными микроструктурами использовали аустенитную сталь, железо, сплавы циркония (3D структуры) и графен (2D структура).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали, полученные с помощью оптической (микроскоп МИМ-9) и электронной (микроскоп ЭВМ-100) микроскопии микрофотографии контрольного образца чистого железа (α -феррит) с хорошо разрешенными зернами, реального шлифа стали X18H10T, сплава Zr-0,51%Fe-0,5%Nb (микроскоп ЭМ-200) (рис. 1-3).

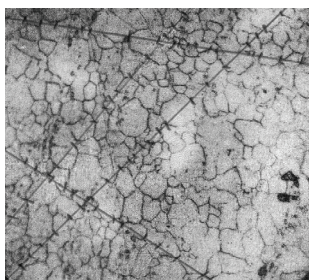


Рис. 1. Микрофотография стали X18H10T (x300)

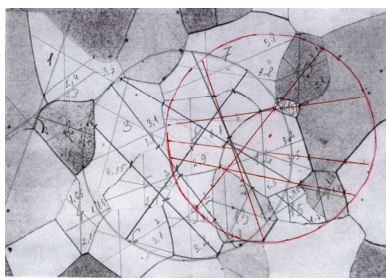


Рис. 2. Микрофотография альфа-железа (x100)

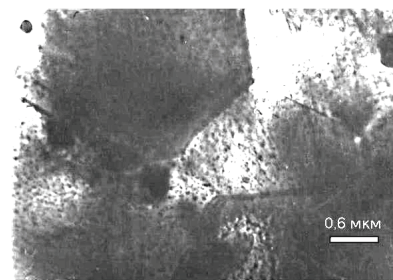


Рис. 3. Микроструктура сплава Zr-0,51%Fe-0,5%Nb

Одна из задач сводилась к созданию простой методики определения размеров зерен по данным оптической металлографии. Полученные результаты приведены в табл. 1, 2. Приведена характеристика метода расчета зерен, величина площади обзорного поля и значения размеров зерен. Видно, что определяемый средний размер зерна зависит от площади обзорного поля, количества зерен на единицу площади и метода расчета.

Таблица 1.

Результаты анализа контрольного образца

Метод	Обзорный участок, мкм	Число целых зерен	Общее число пересеченных границ	Суммарная длина отрезков на шлифе, мкм	Размер зерна, мкм
Метод подсчета пересечения границ	Круг диаметром: 160	3	18	766	42,6
	Круг диаметром: 200	7	21	944	44,95
Интегральный метод подсчета размера всех зерен	Прямоугольник: 300*210	15	—	—	51,3

Таблица 2.

Результаты анализа стали X18H10T

Метод	Обзорный участок, мкм	Общее число пересеченных границ	Суммарная длина отрезков на шлифе, мкм	Размер зерна, мкм
Метод подсчета пересечения границ	Круг диаметром: 276,64	83	1027	12,37
Метод подсчета пересечения границ	Круг диаметром: 199,98	57	753,26	13,22
Метод подсчета пересечения границ	Круг диаметром: 133,32	31	366,63	11,83

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дополнительную информацию о микроструктуре препарированных объектов исследования можно получить, проанализировав зависимость суммы внутренних углов ($\Sigma\alpha$ в единицах π) зерен от размера зерен. Кроме того, можно использовать значения разностей внутренних углов ($\delta\Sigma\alpha$ в единицах π) соседних зерен. Получен-

ные зависимости разности внутренних углов соседних зерен от суммы внутренних углов соответствующих зерен для стали X18H10T и для образца альфа-железа представлены на рис. 5. Из этих данных видно, что значения суммы внутренних углов зерен группируются вокруг значений 2π , 3π и 4π . Разумеется, это не случайное совпадение и связано с процессом роста зерен, которые непрерывно заполняют трехмерное пространство поликристаллического материала. Видно, что наблюдается три, по крайней мере, группы распределения зерен и можно выделить три подобных группы по значениям суммы и разности углов на диаграммах. Возможно, наблюдаемые распределения и зависимости связаны с разбиением двумерного пространства на многоугольники Вороного-Дирихле. Многоугольники Вороного-Дирихле - это двумерные отображения многогранников Вороного-Дирихле, - выпуклой совокупности точек, каждая из которых ближе к данному атому, чем к другим. Многогранники Вороного-Дирихле заполняют пространство структуры без пропусков, как например, изображенные полиэдры Вороного-Дирихле в случае альфа-фазы циркония (рис. 5).

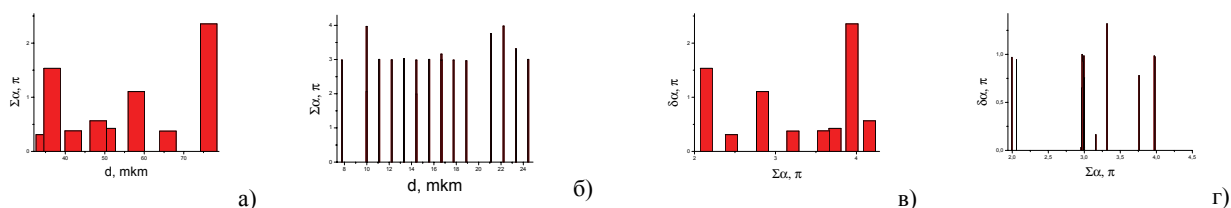


Рис. 4. Распределение суммы внутренних углов зерен для чистого железа (а) и стали (б) по размерам зерен и распределение разности значений суммы углов по сумме внутренних углов для чистого железа (в) и стали (г)

Использование многоугольников Вороного-Дирихле позволяет перекрыть пятью типами многоугольников все двумерное пространство и таким образом описать образующиеся в металлографии двумерные плоские проекции трехмерных выпуклых многогранников Дирихле-Вороного при сечении плоскостями трехмерных скоплений зерен поликристаллических материалов для формирования изображения поверхности исследуемого шлифа. В нашем случае место структурных единиц – центров многоугольников занимают центры кристаллизации растущих зерен. На рис. 6. приведены характерные многоугольники Вороного – Дирихле с указанными ниже значениями суммы внутренних углов.

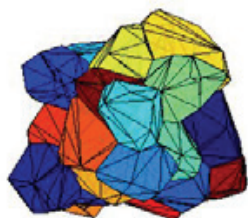


Рис. 5. Изотропный произвольный поликристалл альфа-фазы циркония (Voronoi mosaic) [8]

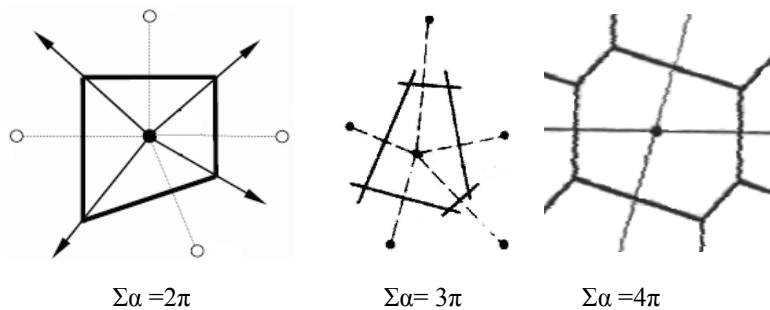


Рис. 6. Некоторые многоугольники Вороного-Дирихле. Внизу приведены значения сумм внутренних углов многоугольников

Расчеты для таких многоугольников дают значения 2π , 3π , 4π (рис. 6), которым примерно соответствуют полученные нами значения близкие к 2π , 3π и 4π и вокруг которых группируются данные по размерам зерен и ориентационным соотношениям соседних зерен для контрольного образца и образца стали X18H10T. Подобные зависимости получены и для микроструктуры шлифов сплавов циркония (рис. 7). В этом случае размер зерен и ориентационные соотношения между соседними зернами группируются вблизи значений 2π .

Таким образом, двумерные сечения зерен представляют собой многоугольники трех типов, основным из которых является многоугольник Вороного-Дирихле с суммой внутренних углов в диапазоне 2π - 4π . Подтверждение этому в случае тонких пленок можно найти в [7]. Учитывая то, что место атомов, или структурных единиц в случае анализа микроструктуры зерен поликристаллов занимают геометрические центры кристаллизации или центры зародышей зерен, то полученное в работе приближенное соответствие между наблюдаемой двумерной проекцией зерен на плоскости и сплошным заполнением плоскости многоугольниками Вороного – Дирихле, дает возможность получения новых данных о микроструктуре металлических материалов. Такие данные дают возможность определения факторов отвечающих за согласование метрических и ориентационных соотношений формирующихся зерен в поликристаллах. В процессах роста и зародышеобразования в сплавах фигурируют угловые зависимости энергии поверхностного натяжения, разориентации зерен, углы двойникования. Поэтому обнаруженные угловые зависимости для каждой из групп зерен выделенных в стали X18H10T могут дать дополнительную информацию о структуре и росте зерен. Кроме того, важным является то, что введенные

в работе параметры – сумма внутренних углов многоугольника и разность этой суммы для соседних многоугольников ранее не использовались при анализе многоугольников Вороного-Дирихле.

d, отн.ед.

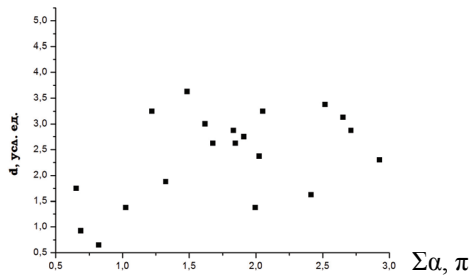


Рис. 7. Взаимосвязь размера зерен сплава циркония с суммой внутренних углов зерен

$\delta\Sigma\alpha, \pi$

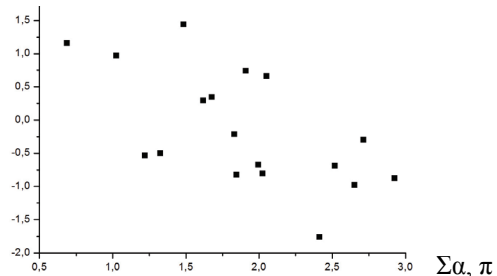
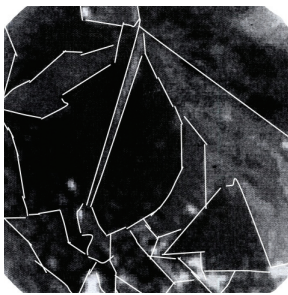


Рис. 8. Взаимосвязь разности суммы углов соседних зерен сплава циркония с суммой внутренних углов зерен

Отметим, что наибольшее число зерен получено с суммой углов 3π , поэтому анализ данных в дальнейшем может определяться именно этим типом зерен и их связью с механическими свойствами.

Наиболее характерной реальной двумерной структурой в настоящее время является графен, формирующийся в виде поликристаллических тонких пленок [9]. На рис. 9–14 представлены результаты проведенного анализа метрических и ориентационных соотношений поликристаллических пленок графена со столбчатой структурой (рис. 9) и близкой к равноосной структуре зерен (рис. 12). Различие в типе микроструктуры (рис. 9,12), возможно, определяет и полученное различие в ориентационных соотношениях между столбчатой структурой с выделенным направлением (рис. 10, 11) и более равноосной структурой (рис. 13,14).



2 мкм

Рис. 9. Микрофотография столбчатой структуры поверхности графена (границы зерен выделены в графическом редакторе)

d, отн.ед.

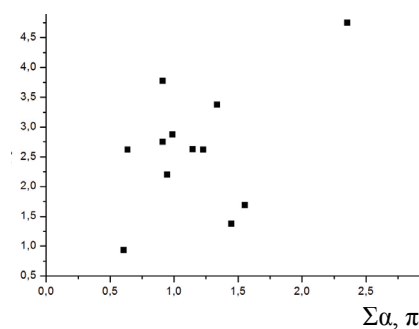


Рис. 10. Взаимосвязь размера зерен графена со столбчатой структурой с суммой внутренних углов зерен

$\delta\Sigma\alpha, \pi$

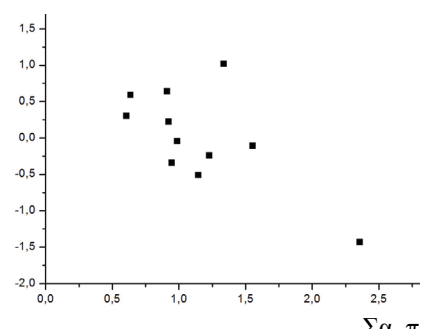
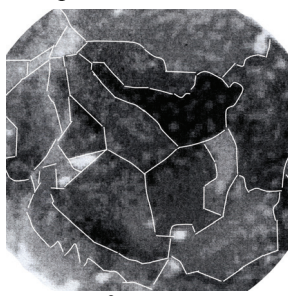


Рис. 11. Взаимосвязь разности суммы углов соседних зерен графена со столбчатой структурой с суммой внутренних углов зерен

Кристаллизация металлических расплавов стали представляет собой фазовый переход первого рода, протекающий по механизму образования, роста и коагуляции зародышей твердой фазы. По такому механизму протекает и рост поликристаллических тонких пленок, в частности графена, особенно при использовании твердофазных химических реакций, например, при получении пленок графена при разложении углеводородов в потоке нейтральных газов на металлической или диэлектрической подложке [10].



2 мкм

Рис. 12. Микрофотография поверхности графена (границы зерен выделены в графическом редакторе)

d, отн.ед.

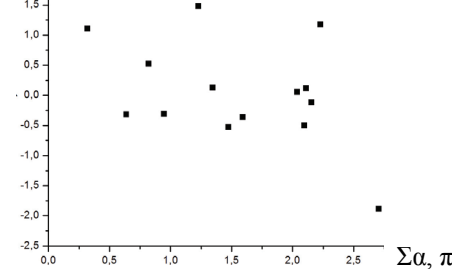


Рис. 13. Взаимосвязь размера зерен сплава циркония с суммой внутренних углов зерен

$\delta\Sigma\alpha, \pi$

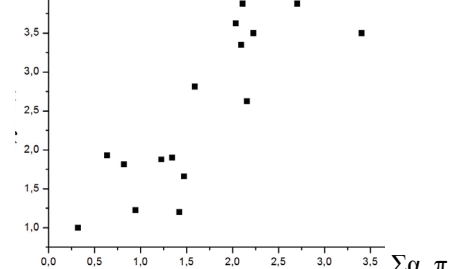


Рис. 14. Взаимосвязь разности суммы углов соседних зерен сплава циркония с суммой внутренних углов зерен

Так, квазидвумерный графен представляет собой совокупность монокристаллических блоков (зерен) с различной ориентацией кристаллографических осей. Простейшими дефектами, нарушающими трансляционную симметрию графена, являются изолированные 5- и 7-угольники. Кроме того, для 3-мерных кристаллов с высокой симметрией имеется 192 различных движения (повороты, инверсионные повороты и отражения в плоскостях), приводящих к закону двойникования. В общем случае, когда два одинаковых кристалла с симметрией куба ориентированы случайно, имеется 2304 различных движения, описывающих их взаимную ориентацию [12]. Эти факты говорят о значительном многообразии ориентационных соотношений в кристаллах с 2D- и 3D-структурой, тем более важны выявленные нами особенности заполнения реального кристаллического пространства с дефектами, как в случае трехмерных структур, так и в случае двухмерных структур.

Таким образом, применение общих подходов к анализу трехмерных и двухмерных структур с позиций геометрико-ориентационных соотношений позволит найти характерные особенности заполнения кристаллического пространства, как при затвердевании сплавов, так и при формировании поликристаллических двумерных пленок графена.

ВЫВОДЫ

Предложен метод анализа угловых параметров зерен (суммы внутренних углов) и разности углов между соседними зернами в 3D, и 2D-структурах. Показано, что значения углов группируются вокруг дискретных величин 2π , 3π , 4π определяемых заполнением двумерного пространства пятью типами многоугольников Вороного-Дирихле. Разработана методика определения размера зерен по данным оптической металлографии с использованием контрольного образца альфа-железа и реального шлифа стали X18H10T, определяемый размер зерен зависит от размера поля, по которому проводится расчет, и метода расчета. Полученные ориентационные соотношения для плоских проекций 3D-структур (альфа-железо, аустенитная сталь, сплав на основе циркония) и 2D-структуры (графен) близки к геометрико-ориентационным соотношениям, свойственным многоугольникам Вороного-Дирихле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Putilov A.V. Razrabotki FGUP VNIINM v oblasti nanotekhnologiy i nanomaterialov dlya atomnoy otrasli // Rossiyskie nanotekhnologii. - 2007. - Т.2, № 9-10. - С. 6-11.
2. Trudy II Vserossiyskoy nauchnoy shkoly. "Matematicheskie issledovaniya v kristallografii, mineralogii i petrografii" Apatity, 16-17 oktyabrya 2006 g., Apatity, 2006. - 176 s.
3. Trudy IV Vserossiyskoy nauchnoy shkoly "Matematicheskie issledovaniya v kristallografii, mineralogii i petrografii" Apatity, 27-28 oktyabrya 2008 g., g. Apatity, 2008.
4. Korobov A.I. Reaktsii kristallov: vzaimosvyaz' kinetiki i mekhanizma // Visnyk Kharkivs'kogo natsional'nogo universitetu. - Khimiya. - 2004. - № 626.- Vyp. 11 (34).- S.115-154.
5. Kaval'eri B. Geometriya, izlozhennaya novym sposobom pri pomoshchi nedelimyykh nepreryvnogo. Tom I. Osnovy ucheniya o nedelimyykh. - M.-L.: Gostekhizdat, 1940. - Klassiki estestvoznaniya, 422s.
6. Martin Dzh., R. Doerti Stabil'nost' mikrostruktury metallicheskih sistem. - M.: Atomizdat, 1978. - 280 s.
7. Elektronnyy resurs. - Rezhim dostupu: http://pruffle.mit.edu/~ccarter/3.21/Lecture_34/Lecture_34.html
8. Trego G., Gelebart L. et al. Modeling of the mechanical creep-behavior in the alpha+ beta phase of M5® alloy. Режим доступу: http://www.astm.org/COMMIT/Zirc%20Presentations/64_ASTM_2007_poster_TREGO.pdf
9. Elektronnyy resurs. - Rezhim dostupu: http://www.nanometer.ru/2010/01/06/12628068539513_162058.html.
10. Zhou S.Y., Siegel D.A., Fedorov A.V., Lanzara A. Metal to Insulator Transition in Epitaxial Graphene Induced by Molecular Doping // Phys. Rev. Lett. - 2008. - Vol.101(8). - P.086402.
11. Yazyev O.V., Louie S.G. Electron Transport in Polycrystalline Graphene // Nature Mater. - 2010. - Vol.9(10). - P.806-9.
12. Kucherinenko Ya.V. Razbieniya tryekhmernoy sfery i srastaniya kristallicheskih zyeran //Trudy II Vserossiyskoy nauchnoy shkoly «Matematicheskie issledovaniya v kristallografii, mineralogii i petrografii» Apatity, 16-17 oktyabrya 2006 g.- С.61-68.