

РЕНТГЕНОВСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В ГПУ-МЕТАЛЛАХ

Д.Г. Малыхин

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: dmitr.malykhin@yandex.ua

Представлена основа нового рентгеновского метода анализа дислокационной структуры металлов и определения плотности краевых дислокаций путём моделирования рентгеновской дифракции на микроискажениях кристаллической решётки с помощью функции Фойгта. Метод включает детальный расчёт распределения искажений в окрестностях краевых дислокаций с учётом их типа и ориентации. Конкретный учёт типа и ориентации дислокаций выполнен применительно к анализу ГПУ-металлов титановой подгруппы (Ti, Zr, Hf).

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий, гафний и титан используются как конструкционные материалы атомных реакторов. Предварительные кальцие- и магнийтермическая очистки решают лишь часть проблемы их удовлетворительной эксплуатации. После получения материалов задача такого рода сводится к созданию в них оптимальной структуры. В комплексе научных знаний в этой области вносят особый вклад рентгеновские исследования фазового состава материалов, характеристик дисперсности, напряжённого микроструктурного состояния и пр.

Существуют на сегодняшний день рентгеновские дифрактометрические методы определения плотности дислокаций. Расчёты осуществляются по измерениям искажений кристаллической решётки в масштабе блоков и зёрен. Такие искажения считаются случайными и в данных случаях связываются с дислокационными окрестностями, значительно удалёнными от ядра. В общем случае форма распределения случайных искажений и соответствующая им интенсивность дифракции описываются функцией Гаусса [1-3]. Затем определяется уровень микроискажений как среднеквадратичный параметр $\langle e^2 \rangle^{1/2}$. Для оценки плотности дислокаций квадратичное усреднение выполнено для локальных дислокационных искажений конкретного вида в пределах зерна размером D : $\langle e^2 \rangle \sim (1/D)^2 \ln(kD)$ [4-7].

Существуют некоторые замечания относительно случайного характера распределения внутризёренных (intragranular) искажений. Практика показывает, что интенсивность дифракции от искажённых областей поликристаллов в общем случае описывается функцией Фойгта, а не Гаусса [8, 9]. Тем самым искажения, дающие дифракцию, лишены чисто случайного характера. Это противоречит тому, что подразумевается в упомянутых подходах. Действительно, различий почти не существует, например, между полями искажений дислокаций единой системы скольжения.

Существует также замечание относительно значимости непосредственной окрестности ядра дислокаций. Так, в ядрах дислокаций искажения достигают высокого уровня. Это должно отображаться наличием явно выраженных хвостов распределения

интенсивности и, тем самым, приближать форму этого распределения к функции Фойгта, т. е. к практической реальности. Это отчасти согласуется с некоторыми результатами исследований [10]. Согласно этим результатам, форма профилей интенсивности рентгеновских отражений от монокристалла циркония с дислокационной структурой оказалась близкой к функции Коши, фойгт-компоненте.

Отмеченные неточности отсутствуют в новом методе, основа которого описывается далее. В представленной последовательности этапов разработки метода отражена детализация подходов с максимальным исключением формальных приёмов. Результаты разработки полностью применимы к ГПУ-металлам титановой подгруппы: Ti, Zr, Hf; $c/a < 1,6$.

МОДЕЛЬ АТОМНЫХ СМЕЩЕНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ

На первом этапе разработки выбрана модель поля упругих смещений атомов кристаллической решётки в окрестности краевой дислокации с определённой ориентацией [11].

Модель построена в декартовых координатах (x, y) либо в полярных координатах (r, φ) , где $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j}$, а векторы смещений атомов образуют «плоское» поле: $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = u_x(\mathbf{r})\mathbf{i} + u_y(\mathbf{r})\mathbf{j}$. Для таких задач условие упругого равновесия $\operatorname{div} \mathbf{u} = |\operatorname{rot} \mathbf{u}| = 0$ выполняется в результате поиска производящей функции, которая является аналитической функцией комплексной переменной [12] следующего вида: $U(z) = u_x(x, y) - i u_y(x, y)$, где $z = x + iy = re^{i\varphi}$.

В качестве исходного объекта в данной модели выбрана краевая дислокация с вектором Бюргерса $b \parallel \mathbf{j}$ и её окрестность радиусом R , где S – вектор дифракции, а $2R$ – среднее расстояние между парами соседствующих дислокаций такой конфигурации. Чтобы в следующих шагах сохранять аналитическую однозначность, мы вынуждены дополнительно ввести условие усреднения искажений на границе окрестности дислокации: $\varepsilon_{yy}|_R = du_y/dy|_R = 0$. При этом с неоднозначностью, устранённой таким образом, фактически исключаются статисти-

чески случайные искажения, которые могут отдельно рассматриваться как классический случай и быть объектом традиционных методов анализа.

В результате производящая функция построена в следующем виде:

$$U(z) = \frac{b}{2\pi} \left[-U_1(z) + \frac{1}{2R^2} U_2(z) \right] \quad (z = re^{i\varphi}); \quad (1)$$

$$U_1(z) = \ln z = \ln r + i\varphi; \quad U_2(z) = z^2 = r^2 e^{2i\varphi}. \quad (2)$$

Логарифмическая составляющая $U_1(z)$ в формуле (1) представляет собственное поле краевой дислокации. Квадратичная составляющая $U_2(z)$ выражает введенное граничное условие и представляет «силы изображения», связанные с эффектом соседства дислокаций данной конфигурации.

Как следует из (1) и (2), вектор упругих смещений описывается следующими выражениями [11]:

$$u_y = \frac{b}{2\pi} \left(\arctan \frac{y}{x} - \frac{xy}{R^2} \right); \quad (3)$$

$$u_x = \frac{b}{4\pi} \left[-\ln(x^2 + y^2) + \frac{x^2 - y^2}{R^2} \right].$$

РАСЧЁТ ДИФРАКЦИИ С УЧЁТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИОННЫХ ИСКАЖЕНИЙ

Следует считать, что для расчёта дифракции от окрестности дислокаций достаточно рассмотреть статистическое распределение искажений в этой окрестности [11]. Это показано далее.

Как известно, в идеально отражающем состоянии кристаллита с совершенной структурой разность хода между рентгеновскими лучами, отражёнными от разных пар плоскостей, равна $nH\lambda$, где H – порядок отражения, а n – число межплоскостных промежутков. Для локальных областей кристаллита с их деформацией ε разность хода в окрестности максимума отражения ($H \rightarrow H+h$; $h \ll H$) составит $n(H+h)(1+\varepsilon)\lambda$, что адекватно величине $n(\varepsilon H+h)\lambda$. Здесь и далее деформация учитывается лишь вдоль вектора дифракции: $\varepsilon = \varepsilon_{yy} = du_y/dy$.

Если рассчитать статистическое распределение искажений $F(\varepsilon)$ внутри кристаллита, то интенсивность дифракции $I^\varepsilon(h)$ на его решётке можно представить в следующем виде:

$$I^\varepsilon(h) = \frac{1}{2} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) \exp[2\pi i n(\varepsilon H + h)] d\varepsilon. \quad (4)$$

При обратном фурье-преобразовании выражения (4) выявляется сходство функций $I^\varepsilon(h)$ и $F(\varepsilon)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} I^\varepsilon(h) \exp(-2\pi i n h) dh = \int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) \exp(2\pi i n \varepsilon H) d\varepsilon. \quad (5)$$

Так, равенство (4) становится тождественным при $h = -H\varepsilon$ и $I^\varepsilon(h) \equiv F(\varepsilon)/H$. Таким образом, распределение искажений внутри кристаллитов проявляет примерное подобие профилю линии рентгеновской дифракции, и это даёт основание включить его в дальнейший расчёт.

Полное описание искажений для данной модели можно представить в следующем виде:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{b}{2\pi} \left[\frac{1}{r} \begin{pmatrix} -\cos \varphi & -\sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} + \right. \quad (6)$$

$$\left. + \frac{r}{R^2} \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ -\sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix} \right].$$

С введением относительных переменных $q = \varepsilon/\varepsilon_0$, $t = r/R$ и $\varepsilon_0 = b/\pi R$ формула (5) применительно к искажениям $\varepsilon = \varepsilon_{yy}$ преобразуется в следующий вид:

$$q = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\cos \varphi}{2} \left(\frac{1}{t} - t \right). \quad (7)$$

Аналогом распределения $F(\varepsilon)$ и интенсивности $I^\varepsilon(h)$ становится приведенная функция $f(q) = i(-h/\varepsilon_0 H) = \varepsilon_0 F(\varepsilon)$. Она рассчитана как $\Delta S/\pi R^2 \Delta q$, где ΔS – площадь окрестности, где аргумент q попадает в интервал $(q, q+\Delta q)$. В конечном счёте, распределение $f(q)$ получено в виде следующей формулы [11, 13]:

$$f(q) = i(q) = \frac{1}{2\pi} \frac{d}{dq} \int t^2 (q/\cos \varphi) d\varphi =$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{1 - 2\cos^2 \varphi}{\sqrt{q^2 + \cos^2 \varphi}} d\varphi. \quad (8)$$

Практическое использование формулы (8) на некоторых экспериментальных примерах дало заметные завышенные значения плотности дислокаций. В связи с этим было принято решение учесть случайный характер величин R . Для отдельной окрестности дислокации это введение вероятности следующего типа:

$$p(R) = \frac{1}{\pi R_0^2} \exp\left(-\frac{R^2}{R_0^2}\right); \quad (9)$$

$$\left(2\pi \int_0^{\infty} p(R) R dR = 1 \right).$$

Однако в более крупных масштабах обычно имеет место структура, квазиоднородная по размерам окрестностей. Вероятность в расчёте на такие участки (не на отдельную окрестность) обратно пропорциональна средней площади окрестностей. Поскольку величину этой площади следует использовать в дальнейших расчётах как множитель (статистический вес), то эти два фактора взаимно исключаются. Ввиду этого формула (9) остаётся полностью применимой далее без изменений как абсолютная вероятность.

Итак, взамен функции $f(q)$ рассчитано новое распределение $\phi(q)$ как статистическая сумма значений $\int f(zq) dz$ ($\int f(zq) dz = 1$) с весом $p(R)$ (9), где $z = R/R_0$, $q = \varepsilon/\varepsilon_0$. Величина $\varepsilon_0 = b/\pi R_0$ является па-

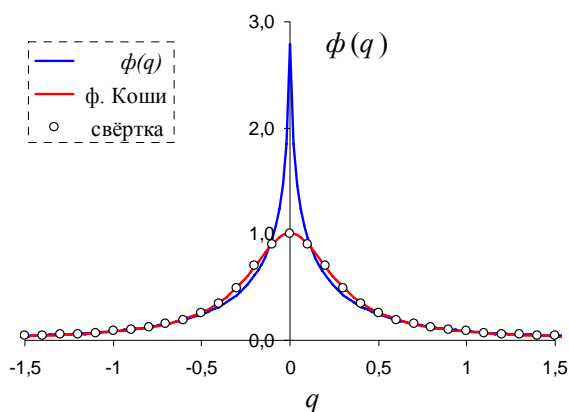
раметром функции $\phi(q)$; $f(zq) = f(\varepsilon/\varepsilon_0)$; далее обозначения будут прежними: $R_0 \rightarrow R$; $\varepsilon_{00} \rightarrow \varepsilon_0$; $q = \varepsilon/\varepsilon_0$.

Для расчёта $\phi(q)$ была специально произведена аналитическая аппроксимация функции $f(q)$ с достижением относительной ошибки $< 0,1\%$.

Свёртка функции $\phi(q)$ (так же, как ранее $f(q)$) с функцией Гаусса успешно применялась для аппроксимации формы рентгеновских линий и получения субструктурных параметров. Достаточно сказать, что нами найдена математическая связь функций $\phi(q)$ и $f(q)$ с функцией Фойгта, которая успешно применяется для моделирования. Так, функция Коши, являющаяся компонентой функции Фойгта, получена свёрткой $\phi(q)$ с функцией Гаусса (рисунок). Совпадение достигнуто с ошибкой не выше 1% при следующих сочетаниях параметров [13]:

$$\varepsilon_0 = 1,70 \cdot w_c; \quad w_g = 0,62 \cdot w_c, \quad (10)$$

где w_c и w_g – полуширина функций Коши и Гаусса соответственно.



Вид свёртки профиля $\phi(q)$ дифракции на случайном распределении дислокаций с функцией Гаусса и её сопоставление с функцией Коши

УЧЁТ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИФРАКЦИИ

Выявление ориентационных зависимостей дифракции от окрестности дислокаций позволяет включить в анализ практически всю группу рентгеновских отражений от образца. Представленный далее расчёт показал, что эти зависимости в данном приближении дифракции ограничиваются влиянием основных ориентаций дислокационных линий. Для винтовой дислокации это является очевидным.

Для краевой дислокации доказательство состоит в следующем. Пусть новая система координат (X, Y) одновременно с вектором дифракции $\mathbf{S} \parallel Y$ поворачивается вокруг линии дислокации на угол ψ относительно прежней системы (x, y) , в которой выполнен предварительный расчёт. Изменения в новой проекции искажений $\varepsilon = \varepsilon_{yy}$ собственного поля дислокации с учётом того, что $\varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = 2\varepsilon_{yx}$, выразятся следующей зависимостью [14]:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{yy} \cos^2 \psi - 2\varepsilon_{yx} \cos \psi \sin \psi + \varepsilon_{xx} \sin^2 \psi = \\ &= \varepsilon_{yy} \cos 2\psi - \varepsilon_{yx} \sin 2\psi = \frac{b}{2\pi} \cos(\varphi - 2\psi). \end{aligned} \quad (11)$$

Согласно формуле (6), здесь учтены соотношения: $\varepsilon_{yy} = -\varepsilon_{xx} \sim \cos \varphi$; $\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} \sim \sin \varphi$. Это фактически приводит к подстановке $\varphi \rightarrow \varphi - 2\psi$ в интеграл формулы (5). Функция $f(q)$ (и $\phi(q)$) при такой замене не изменяется, что и требовалось показать.

Таким образом, ориентационный эффект сводится к зависимости дифракции от угла (β) между дислокационной линией и вектором \mathbf{S} . В этом случае всё поле искажений видоизменяется посредством тригонометрического множителя: $\varepsilon \rightarrow \varepsilon \cdot \cos^2 \beta$ (для винтовой дислокации $\varepsilon \rightarrow \varepsilon \cdot \cos \beta \cdot \sin \beta$). Функция $\phi(q) = \phi(\varepsilon/\varepsilon_0)$ (и $f(\varepsilon/\varepsilon_0)$) при этом также не меняется, поскольку эффект фактически отражается на её параметре: $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_0 \cdot \cos^2 \beta$.

К анализу дислокационной структуры ГПУ-металлов титановой подгруппы данные подходы можно применить путём учёта реально существующих систем скольжения. Это существование краевых дислокаций a -типа призматического скольжения с основной ориентацией вдоль оси c кристалла и $c+a$ -дислокаций с ориентацией в базисной плоскости [15, 16]. Для этого является удобным представлением посредством угла α между плоскостями $(hkil)$ и (0002) . В данном случае параметр $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(\alpha)$ включает три составляющие $\varepsilon_{0j}(\alpha)$, связанные с a -дислокациями и, в конечном счёте, с двумя условно-ортогональными ориентациями $c+a$ -дислокаций ($j = 1, 2, 3$):

$$\begin{aligned} \varepsilon_0(\alpha) &= \sum_j \varepsilon_{0j}(0) k_j(\alpha) = \\ &= \varepsilon_{0a}(0) \sin^2 \alpha + \varepsilon_{01c+a}(0) \cos^2 \alpha + \varepsilon_{02c+a}(0). \end{aligned} \quad (12)$$

Плотность каждой группы j дислокаций определяется по параметру $\varepsilon_0 = b/\pi R$ согласно следующей формуле [13]:

$$\rho_j = 1/\pi R_j^2 = \pi (\varepsilon_{0j}/b_j)^2. \quad (13)$$

Результат анализа структуры деформированного гафния марки ГФЭ-1 дал хорошее совпадение значений плотности краевых дислокаций, рассчитанных этим методом, с данными электронной микроскопии по общей плотности дислокаций.

Представленный метод, как это было отчасти упомянуто вначале, позволяет проводить отдельный анализ статистически случайных искажений с классической формой распределения, описываемой функцией Гаусса. Такие искажения включают дислокационную составляющую, представляемую «силами изображения», а также могут включать остаточные межзёрненные искажения термической и фазовой природы.

ВЫВОДЫ

Представлена разработка основы рентгеновского метода анализа дислокационной структуры в металлах. Выполнены следующие этапы разработки. Избрана модель поля искажений кристаллической решётки в окрестности краевой дислокации. Рассчитана функция распределения искажений кристаллической решётки в ансамбле дислокаций одного вида. Выявлена совместимость принятой мо-

дели с приёмом моделирования формы рентгеновских линий функцией Фойгта и определено соотношение параметров моделирования. Определена ориентационная зависимость дифракции на окрестностях краевых дислокаций. Выведен общий вид формулы расчёта плотности краевых дислокаций и определён способ её применения для исследования дислокационной структуры металлов титановой подгруппы (Ti, Zr, Hf).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. *Теория рассеяния рентгеновских лучей*. М.: Изд-во Московского университета, 1972, 247 с.
2. Б.Я. Пинес. *Лекции по структурному анализу*. Харьков: Изд-во Харьковского государственного университета, 1967, 478 с.
3. А. Гинье. *Рентгенография кристаллов*. М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961, 604 с.
4. M. Wilkens. The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles // *Phys. Status Solidi (a)*. 1970, v. 2, p. 359-370.
5. G.K. Williamson, R.E. Smallman. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-Ray Debye-Sherrer Spectrum // *Phil. Mag.* 1956, v. 1, №1, p. 34-46.
6. М.А. Кривоглаз. *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах*. Киев: «Наукова думка», 1983, с. 332-329.
7. T. Ungar, H. Biermann, H. Mughrabi. Dislocation distributions as seen by X-ray line profiles // *Mater. Sci. Eng.* 1993, v. 164A (1-2), p. 175-179.
8. А.Н. Иванов, Е.В. Шелехов, Е.Н. Кузьмина. Метод Фойгт-аппроксимации для определения параметров наноструктуры по профилю рентгеновских линий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2004, т. 70, №11, с. 29-33.
9. A. Sarkar, P. Mukherjee, P. Barat. Effect of heavy ion irradiation on microstructure of zirconium alloy characterized by X-ray diffraction // *Journal of nuclear materials*. 2008, v. 372, p. 285-292.
10. M. Griffiths, D. Sage, R.A. Holt, et al. Determination of dislocation densities in hcp-metals from X-ray diffraction line-broadening analysis // *Metallurgical and material transactions A*. 2002, v. 33A, p. 859-865.
11. Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева. Расчёт рентгеновской дифракции от поля искажений краевых дислокаций // *Вісник Харківського національного університету № 845. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2009, №1(41), с. 77-81.
12. М.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат. *Методы теории функций комплексной переменной*. М.: «Наука», 1973, 736 с.
13. Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева. Определение плотности дислокаций по рентгеновскому анализу микроискажений в поликристаллических материалах // *Вісник Харківського національного університету №887. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2010, №1(45), с. 115-117.
14. Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева. Применение модели рентгеновской дифракции на дислокациях при анализе микроискажений в поликристаллических материалах // *Вісник Харківського національного університету № 859. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2009, №2(42), с. 83-88.
15. Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева, В.М. Грицина и др. Ориентационное распределение краевых дислокаций в закалённом сплаве Zr-2,5%Nb // *Труды XIX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*, Алушта, Крым, сентябрь 2010 г. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, с. 143-144.
16. Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева, В.М. Грицина, Т.П. Черняева и др. Рентгеновское исследование влияния предварительных стадий термообработки на текстуру и микроструктуру закалённого сплава Zr-2.5%Nb // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2009, №6, с. 236-244.

Статья поступила в редакцию 13.11.2013 г.

РЕНТГЕНІВСЬКИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ ДИСЛОКАЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ В ГЦУ-МЕТАЛАХ

Д.Г. Малыхин

Представлено основу нового рентгенівського методу аналізу дислокаційної структури металів і визначення щільності крайових дислокацій шляхом моделювання рентгенівської дифракції на мікрвикривленнях кристалічної решітки за допомогою функції Фойгта. Метод включає ретельний розрахунок розподілу викривлень навколо крайових дислокацій з урахуванням їх типу та орієнтації. Конкретне урахування типу і орієнтації дислокацій виконано стосовно до аналізу ГЦУ-металів титанової підгрупи (Ti, Zr, Hf).

AN X-RAY METHOD OF ANALYSIS OF DISLOCATION STRUCTURE IN HCP METALS

D.G. Malykhin

The basis of a new X-ray method of analysis of dislocation structure in metals and defining of dislocations densities which uses Voigt approximation of X-ray diffraction on crystal lattice strains is represented. It includes the detailed calculation of strain distribution in a neighborhood of edge dislocations taking into account their type and orientation. The specific account of ones is performed to apply this method for analysis of HCP metals of titan's subgroup (Ti, Zr, Hf).