

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет електроніки та інформаційних технологій

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра комп'ютеризованих систем управління

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Петро ЛЕОНТЬЄВ

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

6

червня

2024р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»,

(код та назва)

освітньої програми «Нанотехнології та біомедичні системи»

(назва програми)

на тему "Моделювання пластичної деформації матеріалів з урахуванням розподілу точкових дефектів"

Здобувача групи ФЕ-01 Стрелець Олексій Віталійович

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Олексій СТРЕЛЕЦЬ

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник доцент кафедри КСУ, к.ф.-м.н., доцент, Ольга ЮЩЕНКО

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Суми – 2024

Сумський державний університет

(назва вузу)

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра комп'ютеризованих систем управління

Спеціальність 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою КСУ

Петро ЛЕОНТЬЄВ

«06» травня 2024 р.

ЗАВДАННЯ

НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Стрелець Олексію Віталійовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) «Моделювання пластичної деформації матеріалів з урахуванням розподілу точкових дефектів» затверджена наказом по університету від «27» березня 2024р. № 0302-VI
2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 6 червня 2024р.
3. Вхідні дані до проекту (роботи) 1) основні рівняння нерівноважної термодинамічної теорії для опису інтенсивної пластичної деформації; 2) аналітичні методи аналізу системи диференційних рівнянь в рамках наближень; 3) метод Рунге-Куттта 4-го порядку; 4) мовапрограмування R
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити) 1) Аналіз точкових дефектів; 2) Розгляд пластичної деформації; 3) Інтенсивна пластична деформація; 4) Дослідження нерівноважної термодинаміки; 5) Розгляд дводефектної моделі; 6) Розрахунок тридефектної моделі.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначення обов'язкових креслень)
Часові залежності густини вакансій, дислокацій та меж зерен; Графічний розв'язок кубічного рівняння для знаходження стаціонарного значення густини меж зерен; Скріншоти розрахунків в програмному середовищі R Studio

6. Дата видачі завдання 06 травня 2024р.

Керівник

Ольга ЮЩЕНКО

Завдання прийняв до виконання

Олексій СТРЕЛЕЦЬ

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Аналіз нерівноважної термодинаміки процесу деформації	06.05.24 – 10.05.24	виконано
2	Огляд дводефектної моделі	11.05.24 – 16.05.24	виконано
3	Розрахунок тридефектної моделі ІІД	17.05.24 – 23.05.24	виконано
4	Аналіз отриманих результатів та тестування	24.05.24 – 01.06.24	виконано
5	Оформлення пояснювальної записки до кваліфікаційної роботи	02.06.24 – 04.06.24	виконано

Студент-дипломник

Олексій СТРЕЛЕЦЬ

Керівник проекту

Ольга ЮЩЕНКО

АНОТАЦІЯ

Записка: 43 стр., 30 рис., 15 використаних джерел, 1 таблиця.

Об'єкт дослідження — нанокристалічний матеріал.

Мета роботи — дослідження процесу ІПД з урахуванням точкових дефектів

Методи дослідження — аналітичний та числовий розрахунок систем нелінійних диференціальних рівнянь.

Результати — розроблено програму для розрахунку еволюції густин різних типів дефектів від точкових до плоских під час ІПД; проаналізовано наявність стаціонарних станів системи, побудовані часові та взаємні залежності густини вакансій, дислокацій та меж зерен.

Ключові слова: ВАКАНСІЯ, ДИСЛОКАЦІЯ, МЕЖІ ЗЕРЕН

Зміст

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ	8
1.1 Точкові дефекти.....	11
1.2 Пластична деформація.....	17
1.3 Інтенсивна пластична деформація для отримання наноструктурованих матеріалів	18
РОЗДІЛ 2. САМОУЗГОДЖЕНА СИСТЕМА ЕВОЛЮЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ПІД ЧАС ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ.....	22
2.1. Нерівноважна термодинаміка	22
2.2 Дводефектні моделі ПД.....	25
2.3 Тридефектні моделі ПД.....	26
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	41

ВСТУП

Сучасні технології вимагають створення різноманітних конструкцій і деталей з високими фізичними та механічними властивостями. Однією з основних переваг наноструктурних матеріалів є їхня стійкість до руйнування при значних навантаженнях, що робить їх привабливими для використання. Значна кількість досліджень присвячена методам отримання дрібнозернистих та наноструктурних матеріалів. Об'ємні наноструктурні матеріали можна синтезувати за допомогою електроосадження, розмелювання, інтенсивної пластичної деформації (ПД) та компактування. Ці методи дозволяють отримувати метали з розмірами зерен близько 100 нм, а іноді й до 5 нм. Проте саме методи ПД дозволяють отримувати об'ємні металеві зразки з майже безпористою субмікрокристалічною (СМК) або нанокристалічною (НК) структурою, що неможливо досягти за допомогою звичайної термомеханічної обробки. Фізичні процеси, що відбуваються в твердих тілах під час ПД, є складними, але водночас універсальними. Експериментальні дослідження зазвичай зосереджені на вивченні кінцевих структур і властивостей без аналізу фізичних процесів, що відбуваються під час їх утворення. До того ж часто виникає проблема формування нестабільних конфігурацій або аномальних ефектів через зміну умов обробки. Тому розвиток теоретичних моделей, які дозволяють якісно описати процес фрагментації металевої структури при ПД і встановити необхідні умови для формування рівноважних СМК або НК структур з високими фізико-механічними властивостями, має велике значення.

РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Існує декілька методів виробництва наноматеріалів у таких формах, як нанопорошки, плівки та матричні включення. Ці наноматеріали можуть складатися з феромагнітних, металевих, напівпровідникових або діелектричних матеріалів. Основні фактори, які слід враховувати при синтезі наночастинок, включають наступне:

1. Системний дисбаланс: спонтанне утворення ядер і відсутність агрегації через термодинамічну нестабільність наносистем дає змогу створювати наноматеріали в нерівноважних станах. Висока хімічна однорідність: Ця характеристика досягається шляхом забезпечення відсутності сегрегації компонентів усередині або між наночастинками.
2. Монодисперсність: враховуючи, що властивості матеріалів залежать від розміру структурних елементів, вузький розподіл розмірів може допомогти досягти унікальних функціональних властивостей наноматеріалів.

Наноструктури на основі міцелярних структур або плівок Ленгмюра-Блоджет мають іншу характеристику, оскільки вони є термодинамічно стабільними, тому вищезазначені умови можуть не застосовуватися.

Методи створення наноматеріалів можна класифікувати на два основних підходи, засновані на методі формування:

1. Зверху вниз: у цьому підході наночастинки вирощуються або збираються з окремих атомів (див. Рис.1). Наприклад:
 - Випаровування в електричній дузі.
 - Лазерне випаровування.
 - Хімічне осадження з газової фази (Chemical vapor deposition).
 - Магнетронне розпилення.
 - Синтез у нанореакторах.

- Метод золь-гель.
 - Гідротермальний синтез.
 - Синтез у надкритичних розчинах.
2. Знизу вгору: цей метод передбачає подрібнення частинок до нанорозміру (див. Рис.1). Наприклад:
- Механічне подрібнення.
 - Сонохімічний процес.
 - Видалення компонента з гетерогенної системи.

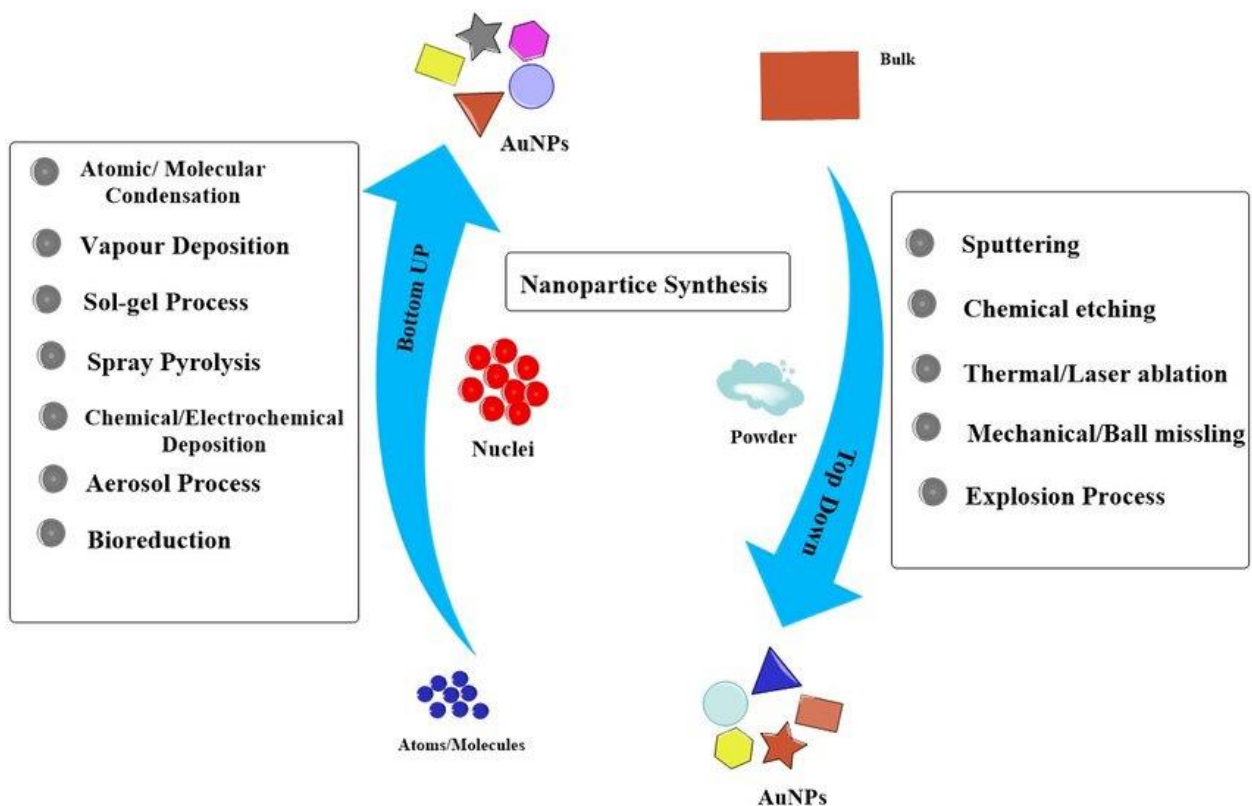


Рисунок 1. Підходи «зверху вниз» і «знизу вгору» використовують різні фізичні, хімічні та біологічні методи для синтезу наночастинок. [6]

Інша класифікація поділяє методи синтезу на підходи, які зосереджуються на збереженні та стабілізації наночастинок. Ця класифікація поділяє методи на хімічні та фізичні, іноді також включає механічні методи. Однак між цими групами часто відбувається збіг, і межі між ними не завжди чіткі.

Суто хімічні методи передбачають отримання наночастинок із прекурсорів без їх інтенсивної обробки. Приклади хімічних методів синтезу наноматеріалів включають золь-гель синтез, синтез у міцелах, хімічне осадження та видалення компонента з гетерогенної системи. Помітна категорія включає методи, у яких наночастинки утворюються за допомогою «фізичних» впливів, таких як мікрохвилі або ультразвук. Ці методи покладаються на такі параметри, як частота та інтенсивність, які впливають на мікроструктуру та фазовий склад отриманих наноматеріалів. Ці фізичні методи впливи в першу чергу ініціюють різні процеси в реакційній суміші, включаючи хімічні реакції, які призводять до створення матеріалів з унікальною мікроструктурою та властивостями. У багатьох випадках досягнення цих властивостей без застосування відповідних «фізичних» впливів неможливо, тому ці методи часто відносять до проміжних, що поєднують як фізичні, так і хімічні прийоми. До цієї групи входять сольвотермічний синтез, синтез у надкритичних розчинниках, піроліз аерозолів і більшість методів вирощування наночастинок або плівок з газової фази, таких як хімічне осадження з газової фази і механізм вирощування парів-рідин-кристалів.

Існують методи, які зазвичай класифікуються як чисто фізичні. На відміну від хімічних і фізико-хімічних методів, чисто фізичні методи не передбачають створення нових сполук із попередніх за допомогою хімічних реакцій, хоча під час росту наноструктур можуть утворюватися нові хімічні зв'язки. Приклади суто фізичних методів включають молекулярно-променевою епітаксію та різні методи випаровування з подальшим контролем росту в інертній атмосфері та стабілізацією наночастинок. Однак навіть під час росту наночастинок у супер інертній атмосфері можуть відбуватися деякі хімічні реакції, наприклад, при виробництві наночастинок оксиду в присутності кисню.

1.1 Точкові дефекти

Нульвимірні дефекти, також відомі як **точкові дефекти** (див. Рис.1.1), визначаються порушеннями в структурі кристалічної решітки, що виникають в вузлах решітки, або в проміжках між ними. Ці дефекти виникають насамперед через невпорядковане розташування власних атомів кристала, а також введення в структуру атомів домішок.

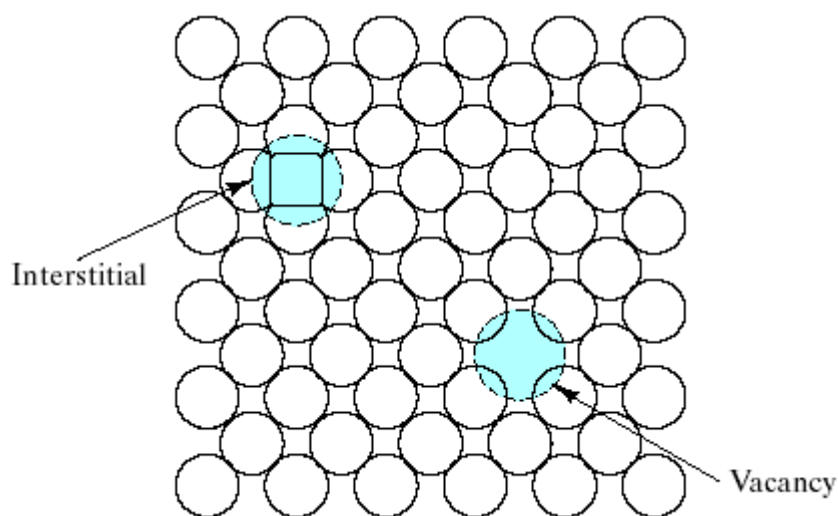


Рисунок 1.1 У металевих або елементарних напівпровідникових структурах поширені два типи точкових дефектів: вакансії та міжвузла. [7]

Точкові дефекти можуть мати як просту, так і складну структуру і можуть переміщатися по кристалу, взаємодіючи один з одним або з іншими типами дефектів. У кристалі зі стехіометричним складом точкові дефекти утворюються внаслідок теплового руху в умовах термодинамічної рівноваги. З підвищенням температури кристала концентрація точкових дефектів експоненціально зростає.

Нульвимірні кристалічні дефекти включають зміщення або заміну окремих атомів або невеликих груп атомів. Ці дефекти можуть виникнути під час нагрівання, росту кристалів або впливу радіації, а також можуть бути введені через імплантацію. Точкові дефекти є одними з найбільш добре вивчених через їх рух, взаємодію, анігіляцію або випаровування. Приклади:

1. **Вакансія** (див. Рис.1.2): порожнє, незайняте місце в кристалічній решітці, де відсутній атом.

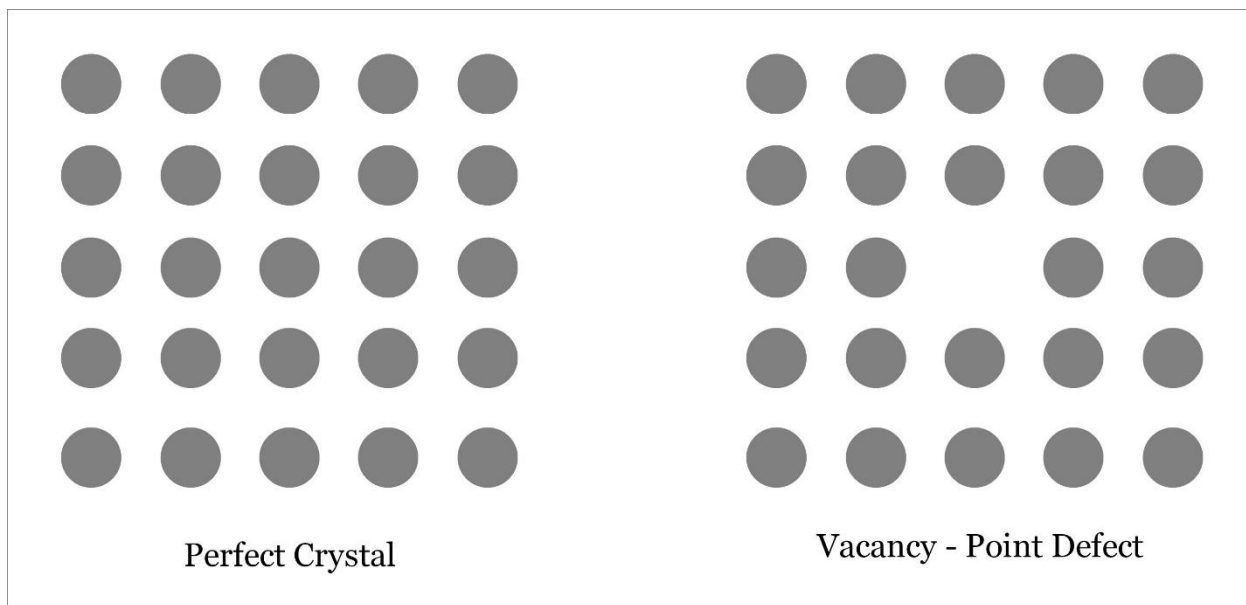


Рисунок 1.2. Вакансія. [8]

2. **Атом домішки заміщення** (див. Рис.1.3): атом іншого типу, який заміщає атом того самого типу в решітці кристала.

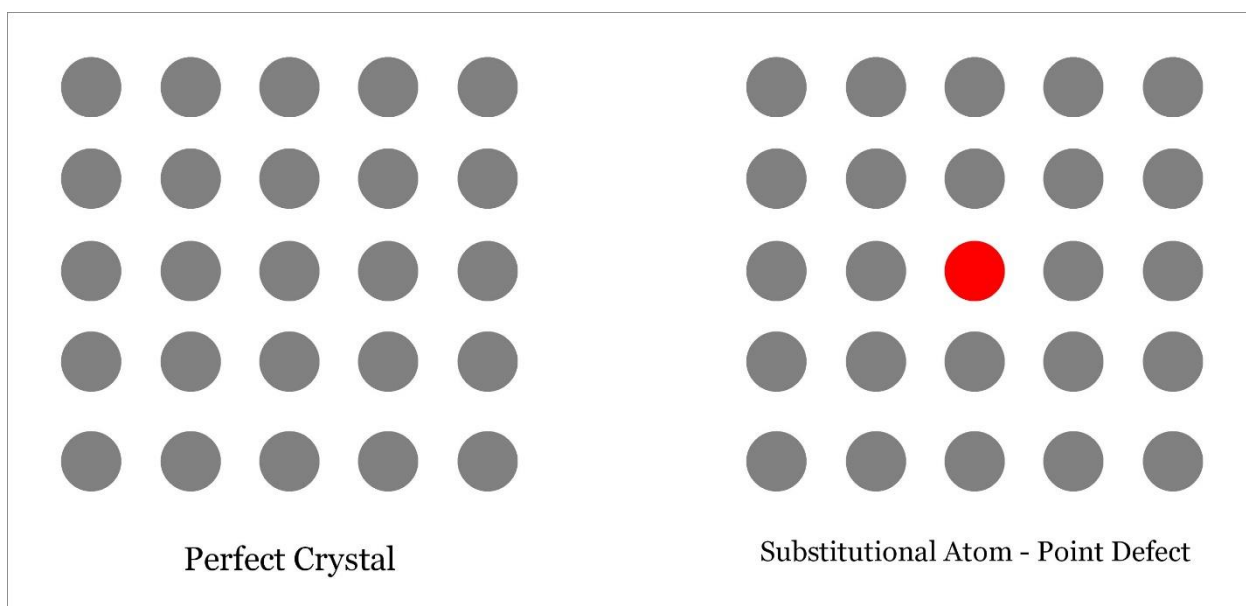


Рисунок 1.3. Атом домішки. [9]

3. **Проміжний атом домішки** (див. Рис.1.4): атом домішки, який розташований у проміжках між вузлами решітки.

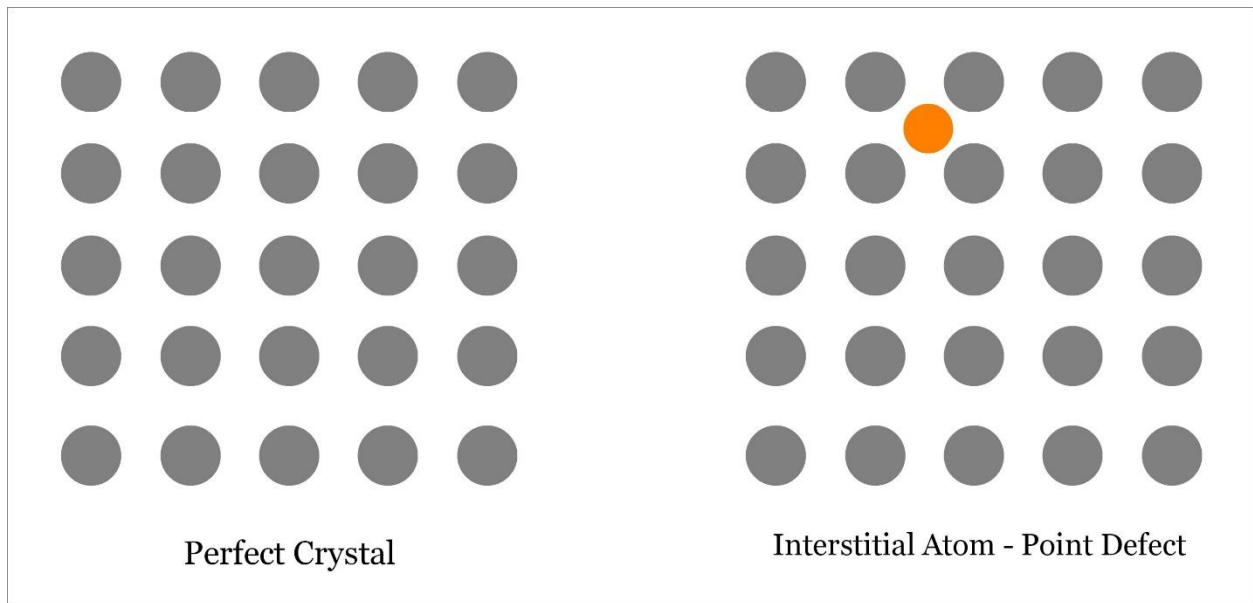


Рисунок 1.4. Проміжний атом домішки. [9]

4. **Пара Френкеля** (див. Рис.1.5): поєднання вакансії та міжвузлового атома.

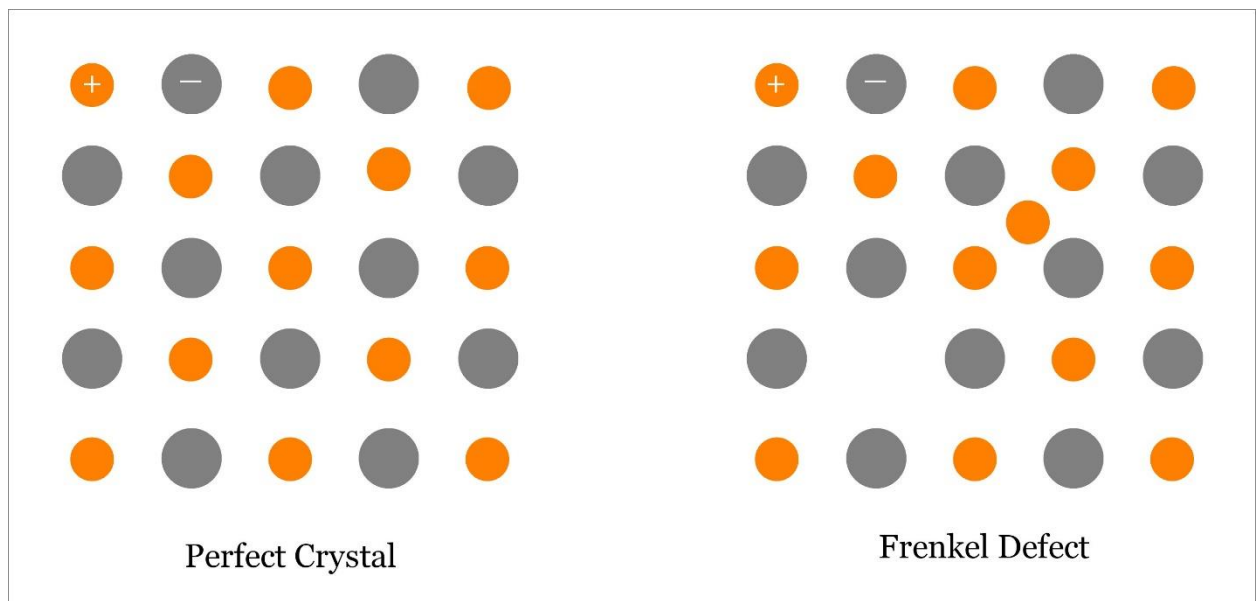


Рисунок 1.5. У дефекті Френкеля катіони можуть переміщатися зі своїх початкових позицій решітки до інтерстиціальних ділянок, тоді як більші іони (аніони) зазвичай залишаються у відповідних ділянках решітки. [10]

5. **Дефект Шотткі** (див. Рис.1.6): вакансія, що утворюється, коли атом залишає місце своєї решітки і або рухається до поверхні кристала, або взагалі виходить з кристала.

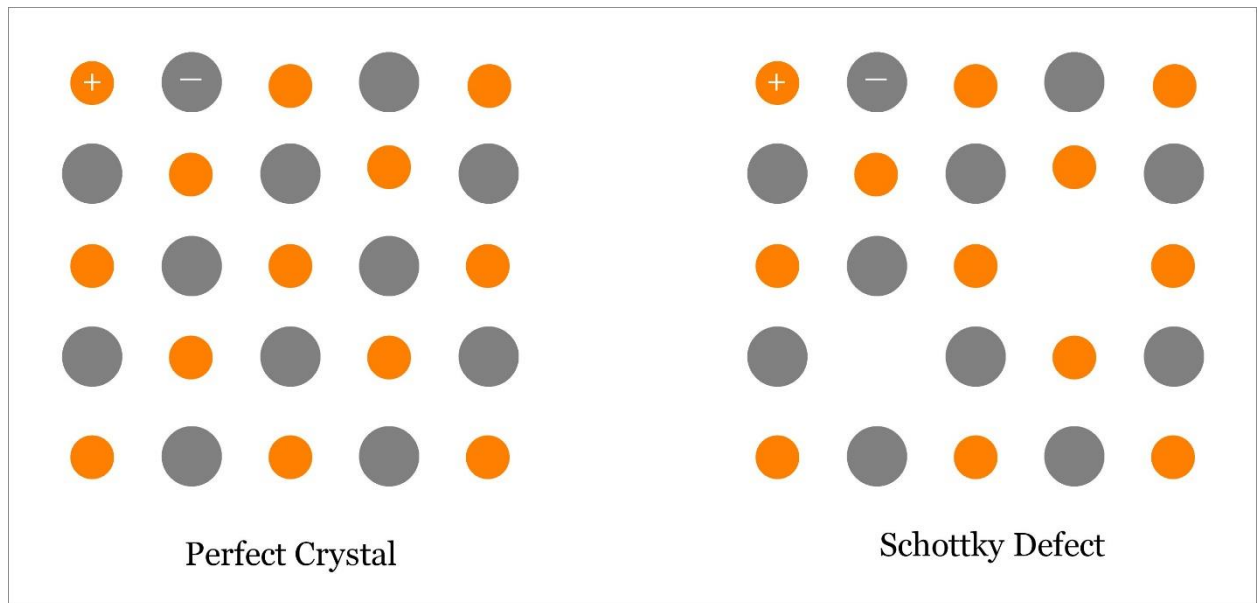


Рисунок 1.6. Дефект Шотткі – точковий дефект в іонному кристалі. [11]

Дефекти, які слідує за механізмом Шотткі в кристалах (зокрема в напівпровідниках і металах), містять поодинокі вакансії, де атом залишає місце своєї решітки, створюючи вакансію та дифундує до поверхні. Наявність дефектів Шотткі зменшує щільність кристала, оскільки атом, який утворив вакансію, мігрує до поверхні (див. Рис. 1.7). В іонних кристалах дефекти Шотткі складаються з парних катіонних і аніонних вакансій і зазвичай зустрічаються в лужно-галогенідних кристалах.

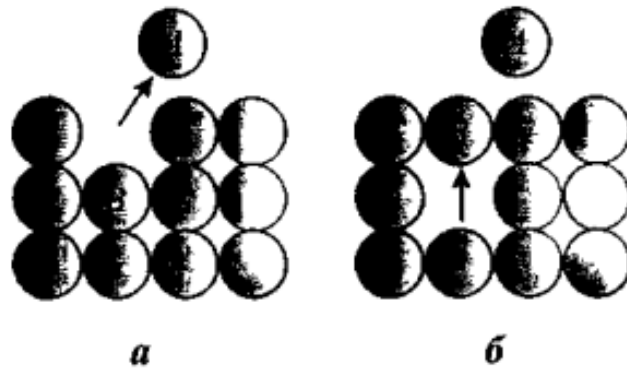


Рисунок 1.7. Схему формування вакансій можна описати так:

- а: При поверхневий атом виходить зі своєї решітки та адсорбується на поверхні кристала.
- б: інший атом переходить у кристалографічну позицію, яку раніше займав перший атом (відповідно до процесу, описаного І.М. Болести). [2]

Дефекти за механізмом Френкеля включають вакансії та міжвузлові атоми. Ці дефекти поширені в таких кристалах, як галогеніди срібла. Завдяки тепловій енергії як вакансії, так і міжвузлові атоми можуть переміщатися всередині кристалічної решітки. Дефекти Френкеля також легко виявляються в кристалах з алмазною структурою, таких як кремній і германій. Ці дефекти не впливають на щільність кристала.

Крім власних точкових дефектів існують домішкові дефекти, вони виникають, коли атоми або іони відрізняються від атомів основного кристала. Приклади таких дефектів включають донорні та акцепторні домішки в напівпровідниках, а також домішки, важливі для створення центрів рекомбінації носіїв заряду та центрів розсіювання. Ці дефекти викликають деформацію та спотворення в структурі решітки (див Рис. 1.8).

Міграція точкових дефектів відбувається в результаті безперервного коливання атомів і обміну енергією всередині кристала. Через випадковий характер теплового руху енергія нерівномірно розподіляється між багатьма

атомами. Іноді атом може отримати достатньо надлишкової енергії від своїх сусідів, щоб переміститися в сусіднє положення в решітці. Цей процес призводить до міграції (переміщення) точкових дефектів по всьому об'єму кристалів.

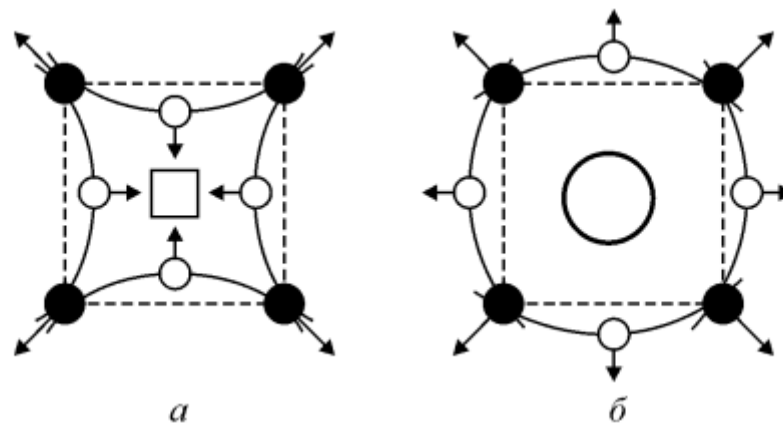


Рисунок 1.8. Переміщення атомів навколо вакансії (а) і міжвузлового атома (б):

а: В області, що оточує вакансію, атоми в першій координаційній сфері рухаються до вакантної ділянки. Це створює зрушення в їхніх позиціях порівняно з тим, що можна було б очікувати в кристалі без дефектів.

б: Навколо інтерстиціального атома сусідні атоми зміщуються, щоб розмістити додатковий атом у кристалічній решітці. Зміщення може спричинити деформацію конструкції.

Стрілки вказують напрямок зміщення атомів у першій координаційній сфері, а пунктирні лінії — атомні площини в бездефектному кристалі. [2]

1.2 Пластична деформація

Пластична деформація відноситься до компонента залишкової деформації, яка не призводить до зміни об'єму. На мікроскопічному рівні пластична деформація включає в себе деякі атоми, які розривають хімічні зв'язки та переміщуються зі своїх потенційних позицій, що призводить до масопереносу.

На відміну від пружної деформації, яка є тимчасовою і оборотною, пластична деформація є постійною і зберігається навіть після зняття навантаження. Він передбачає переміщення атомів усередині кристалів на великі відстані, що призводить до залишкових змін у формі, структурі та властивостях, не викликаючи макроскопічного пошкодження пластичності металу.

У кристалічних твердих тілах пластична деформація може відбуватися через ковзання або двійникування:

- **Ковзання:** Ковзання - це зміщення однієї частини кристала відносно іншої під впливом напруги зсуву. Це відбувається, коли напруження, що діють на площину і напрямок ковзання, досягають критичного значення.
- **Двійникування:** Двійникування передбачає, що одна частина кристала обертається в положення свого симетричного аналога. І ковзання, і двійникування відбуваються вздовж певних площин і напрямків усередині кристалічної решітки.

Ковзання відбувається вздовж площин і кристалографічних напрямків, де атоми упаковані найбільш щільно, що призводить до меншого опору зсуву. Це пояснюється тим, що відстань між сусідніми атомними площинами більша, що призводить до слабшого зв'язку між ними. Чим більше число можливих площин і напрямків ковзання в металі, тим вище його потенціал для пластичної деформації. Матеріали можна класифікувати як пластичні або крихкі на основі їх здатності піддаватися пластичній деформації.

Ця група методів отримання наноструктурних матеріалів включає пластичну деформацію з великими ступенями деформації під високим тиском при відносно низьких температурах. Такі умови призводять до інтенсивного подрібнення мікроструктури в металах і сплавах аж до нанорозмірів. При розробці цих методів необхідно дотримуватися кількох вимог:

- Переважно утворюючи над дрібнозернисті структури з велико кутівими межами зерен, оскільки це призводить до значних змін властивостей матеріалу.
- Забезпечення стабільності властивостей матеріалу шляхом рівномірного формування наноструктур по всьому об'єму матеріалу.
- Уникнення механічних пошкоджень і тріщин, незважаючи на інтенсивну пластичну деформацію.

Ці методи дозволяють отримувати об'ємні непористі металеві наноматеріали. Однак розмір зерна матеріалів, виготовлених за допомогою цих методів, зазвичай залишається вище 100 нм.

1.3 Інтенсивна пластична деформація для отримання наноструктурованих матеріалів

Структури, отримані шляхом інтенсивної пластичної деформації, демонструють сильну нерівноважність через низьку густину вільних дислокацій і переважно великокутовий характер меж зерен. Тому для оброблених продуктів часто застосовують додаткову термообробку або подальшу пластичну деформацію при більш високих температурах і більшій деформації. Ця група методів створення наноструктурованих матеріалів передбачає застосування великих ступенів пластичної деформації під високим тиском при відносно низьких температурах. Цей процес призводить до інтенсивного подрібнення

мікроструктури в металах і сплавах до нанорозміру. Щоб успішно використовувати ці методи, необхідно виконати кілька вимог: Утворює переважно ультра дрібнозернисті структури з велико кутовими межами зерен, що істотно змінює властивості матеріалу. Забезпечення стабільності властивостей матеріалу шляхом рівномірного формування наноструктур по всьому об'єму. Запобігання механічних пошкоджень і тріщин навіть при інтенсивній пластичній деформації. Ці методи дозволяють отримувати об'ємні непористі металеві наноматеріали. Однак розмір зерна матеріалів, отриманих цими методами, зазвичай залишається вище 100 нм. Структури, отримані шляхом інтенсивної пластичної деформації, часто демонструють сильну нерівновагу через низьку щільність вільних дислокацій і переважання велико кутових меж зерен. У результаті для оброблених продуктів може знадобитися додаткова термічна обробка або подальша пластична деформація при вищих температурах і більша деформація. Ці методи, як описано вище, є одними з найбільш часто використовуваних підходів сьогодні.

Метод кручення в умовах високого тиску відповідає принципу ковадла Бріджмена, коли зразок поміщають між ковадлами та стискають під тиском у декілька гігапаскалів (див. Рис.1.9а). Нижнє ковадло обертається, а поверхнєве тертя викликає деформацію зразка через зміщення. Зразок має форму диска, діаметром 10-20 мм і товщиною 0,2-0,5 мм, що забезпечує умови для гідростатичного стиснення більшої частини матеріалу при збереженні цілісності зразка.

Структура матеріалу уточнюються вже після півоберта деформації. Досягнення ультра дрібнозернистої структури вимагає кількох оборотів деформації зразка. Середній розмір зерна може коливатися від 100 до 200 нм і залежить від різних умов деформації, включаючи тиск, температуру, швидкість деформації та тип матеріалу, що обробляється.

Метод рівноканального кутового пресування (див. Рис. 1.9б) дозволяє виготовляти більші деталі діаметром до 60 мм і довжиною до 200 мм. Цей метод

також передбачає застосування деформації зсуву. Під час процесу заготовка багаторазово пропускається через спеціальний інструмент з двома пересічними каналами, які мають однаковий поперечний переріз. Температура процесу змінюється залежно від матеріалу, що обробляється, від кімнатної до трохи вищої.

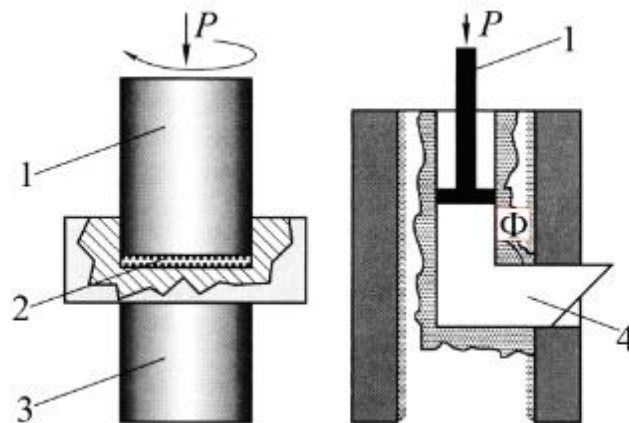


Рисунок 1.9. Схеми методів інтенсивного пластичного деформування:

a: Метод кручення в умовах високого тиску передбачає застосування тиску та обертання ковадла, щоб спричинити деформацію зразка через зміщення.

b: Метод рівноканального кутового пресування передбачає пропускання матеріалу через матрицю з двома каналами однакового поперечного перерізу, що перетинаються під кутом, що призводить до значної пластичної деформації при збереженні габаритних розмірів зразка. [3]

Одним із ключових завдань є збереження цілісності отриманих зразків, особливо для матеріалів із низькою пластичністю та високою складністю деформації. Цей метод дозволяє сформувати ультра дрібнозернисту структуру із середнім розміром зерен від 200 до 500 нм.

Механічне подрібнення є найефективнішим методом для отримання великої кількості нанокристалічних (НК) порошоків з різних матеріалів. Цей процес передбачає подрібнення порошоків або сумішей у млині з наступним ущільненням. Під час цієї процедури відбувається подрібнення і пластична

деформація матеріалів, прискорюється масообмін і змішуються компоненти на атомарному рівні (механічне легування). Механічний вплив призводить до значної пластичної деформації в зоні контакту твердих речовин. Релаксація напружень може відбуватися шляхом виділення тепла, утворення нових поверхонь, створення різноманітних дефектів, активації хімічних реакцій у твердій фазі. Рисунок 1.10 показує цей процес.

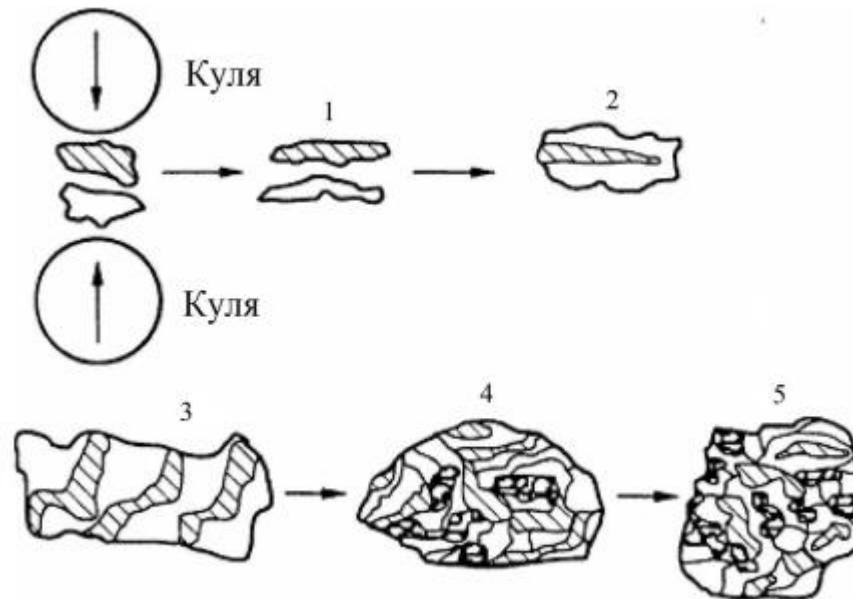


Рисунок 1.10. Вплив на матеріал при кульовому помелі відбувається за певною схемою: 1-5: Етапи механічного сплавлення двох металів

Етапи 2 і 3: передбачають механічне сплавлення матеріалів.

Етапи 4 і 5: призводять до утворення нових структур і сполук. [4]

РОЗДІЛ 2. САМОУЗГОДЖЕНА СИСТЕМА ЕВОЛЮЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ПІД ЧАС ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

2.1. Нерівноважна термодинаміка

У звичайній термодинаміці його застосовність зменшується при роботі з дуже малими системами та об'ємами. Встановлення детальної термодинамічної рівноваги між двома нанозернами стає дедалі складнішим із зменшенням розміру зерен. Класична термодинаміка не може точно описати ці системи, оскільки вона спирається на припущення великомасштабного усереднення, яке руйнується на нанорозмірі.

Нерівноважна термодинаміка (далі НТ) не має на меті встановлення детальної рівноваги між кожним нанорозмірним елементом. Натомість НТ стає більш ефективним із меншими зернами через збільшення кількості середніх елементів у об'ємі. Цей зсув підвищує його застосовність, оскільки НТ може впоратися зі складнощами та коливаннями, властивими малим системам, краще, ніж класична термодинаміка.

Фундаментальні принципи НТ можна зрозуміти так: будь-яка фізична система, що складається з великої кількості частинок, повинна дотримуватися закону збереження енергії, незалежно від складності взаємодій усередині системи. Цей принцип є непорушним і математично представлений першим законом термодинаміки, який стверджує, що повна енергія ізольованої системи зберігається. Цей принцип залишається в силі, навіть коли ми переходимо від макроскопічних до наноскопічних систем, де детальна взаємодія між частинками може бути дуже складною. Цей принцип збереження енергії математично представлений першим законом термодинаміки.

$$dU = \delta A + \delta Q , \quad (2.1)$$

dU являє собою збільшення внутрішньої енергії фізичної системи, δA позначає роботу зовнішніх сил, а δQ – тепловий потік в систему. Повна внутрішня енергія системи може змінюватися тільки в результаті зовнішнього впливу [12].

Важливим аспектом співвідношення (2.1) є те, що лише зміна внутрішньої енергії представлена повним диференціалом, на відміну від змін роботи та теплоти. Повний диференціал означає, що для рівноважних процесів зміну внутрішньої енергії можна описати як просту лінійну комбінацію змін, змінних стану системи. Особливо це стосується простих систем.

$$dU = -pdV + TdS, \quad (2.2)$$

Видно, що тут $\delta A = -pdV$ і $\delta Q = TdS$. Якщо dU – повний диференціал, тоді згідно з визначенням повного диференціалу

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V}, T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad (2.3)$$

Іншими словами, змінні p (тиск) і T (температура) може бути визначена автоматично шляхом простого диференціювання внутрішньої енергії, припускаючи, що існує явна аналітична форма. Однак зрозуміло, що кожна частина загального диференціалу, якщо розглядати окремо, не є диференціалом сама по собі [12].

Поведінка різних твердих матеріалів під сильними зовнішніми механічними силами включає процеси руйнування та фрагментації. З термодинамічної точки зору ці процеси відрізняються лише каналами, через які розсіюється енергія від зовнішніх сил. Наприклад, у квазікрихких матеріалах енергія механічного впливу використовується для створення мікротріщин, які потім ростуть і зливаються. У випадку металів (ПД) енергія призводить до утворення нових висококутових меж, що призводить до фрагментації зерен.

Якщо необоротна частина роботи сприяє не тільки нагріванню, але й створенню високоенергетичних утворень, таких як різні дефекти і, зокрема, додаткові межі в металах ПД, тотожність слід переформулювати наступним чином:

$$\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^n = T \delta s'' + \varphi \delta h, \quad (2.4)$$

де φ і h — пов'язана пара термодинамічних величин (статична температура й ентропія), що характеризують дефектність матеріалу. Таким чином, термодинамічна тотожність для тіла з одним типом дефекту буде виражена як:

$$du = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^n + T \delta s + \tilde{T} \delta \tilde{s} + \varphi \delta h, \quad (2.5)$$

Цей вираз є комбінованим 1 і 2 законом термодинаміки як рівність або слабку нерівність. Однак це приблизне співвідношення, оскільки воно розглядає лише деякі з основних каналів дисипації, а не всі можливі [12].

За визначенням, внутрішня енергія є унікальною функцією всіх її змінних:

$$u = u(\varepsilon_{ij}^e, s, \tilde{s}, h), \quad (2.6)$$

В цьому рівнянні де u представляє внутрішню густину енергії, δA і δQ позначає прирости роботи зовнішніх сил і теплоти відповідно. σ_{ij} і ε_{ij} позначають тензори напружень і деформацій, а T і s' являють собою температуру та густину ентропії відповідно, які виникають від зовнішніх джерел тепла [12].

2.2 Дводефектні моделі ПД

Загальноприйнято розуміти, що первинним структурним дефектом розчинення ПД є МЗ. Проте дислокації також відіграють значну роль у процесах фрагментації, слугуючи «будівельним матеріалом» і створюючи необхідні силові умови для утворення МЗ. Тому в контексті моделі двох дефектів, яка розглядає внески щільності дефектів у четвертому ступені, щільність внутрішньої енергії набуває наступного виразу:

$$u(h_g, h_D) = u_0 + \sum_{l=g,D} \left(\varphi_{0l} h_l - \frac{1}{2} \varphi_{1l} h_l^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2l} h_l^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3l} h_l^4 \right) + \varphi_{gD} h_g h_D \quad (2.7)$$

тут u_0 , φ_{kl} ($k = 0,1,2,3, l = g, D$), φ_{gD} представляють певні коефіцієнти, що залежать від еквівалентних змінних s і ε_{ij}^e , а також від параметрів керування.

Фізична інтерпретація та точні коригування параметрів теорії, зокрема коефіцієнтів полінома, що використовується для апроксимації внутрішньої енергії, визначаються індивідуально для кожного випадку на основі конкретних умов і вимог [12].

Параметри дводефектної моделі ПД

$M = \mu$	$2,08 \cdot 10^{10}$ Па
φ_{0g}^*	$0,4$ Дж \cdot м ⁻²
g_g	12 Дж \cdot м ⁻²
\bar{M}_g	$2,5 \cdot 10^5$ Дж \cdot м ⁻²
$\bar{\mu}_g$	$3 \cdot 10^5$ Дж \cdot м ⁻²
φ_{1g}^*	$3 \cdot 10^{-6}$ Дж \cdot м ⁻¹
e_g	$3,6 \cdot 10^{-4}$ Дж \cdot м ⁻¹
φ_{2g}	$5,6 \cdot 10^{-13}$ Дж
φ_{3g}	$3 \cdot 10^{-20}$ Дж \cdot м
φ_{0D}^*	$5 \cdot 10^{-9}$ Дж \cdot м ⁻¹
g_D	$2 \cdot 10^{-8}$ Дж \cdot м ⁻¹
\bar{M}_D	0 Дж \cdot м ⁻¹
$\bar{\mu}_D$	$1,65 \cdot 10^{-4}$ Дж \cdot м ⁻¹
φ_{1D}^*	10^{-24} Дж \cdot м
e_D	$6 \cdot 10^{-23}$ Дж \cdot м
φ_{gD}	10^{-16} Дж \cdot м

2.3 Тридефектні моделі ПД

Формула (2.8) – модифікація рівняння (2.7) з урахуванням 3-х дефектів:

1. Вакансії;
2. Дислокації;
3. Границі зерен;

$$u(h_g, h_D, h_v) = u_0 + \sum_{i,i'=v,D,g} \left(\varphi_{0i} h_i - \frac{1}{2} \varphi_{1i} h_i^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2i} h_i^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3i} h_i^4 + \varphi_{ii'} h_i h_{i'} \right) \quad (2.8)$$

Шляхом диференціації фундаментального енергетичного потенціалу для внутрішньої щільності енергії, а також отримання еволюційних рівнянь для нерівноважних сумішей отримаємо рівняння:

$$T_{hm} = \frac{\partial h_m}{\partial t} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial h_m}, \quad (2.9)$$

тут T_{hm} – величини, обернено пропорційні кінетичним коефіцієнтам, що представляють час релаксації відповідних дефектних субструктур і відображають інерційні властивості системи; h_m — щільності дефектів $m = g, D$; \bar{u} — ефективна внутрішня енергія, яка в цьому контексті використовується відповідно до наступного співвідношення:

$$\bar{u} = u - \sum_{m=g,D} \varphi_m^{st} h_m, \quad (2.10)$$

тут φ_m^{st} – енергія дефекту m -го типу в стаціонарному стані. У цьому контексті стаціонарні стани визначатимуться максимумами ефективної внутрішньої енергії.

У випадку тридефектної моделі рівняння (2.9) модифікується у три диференціальних рівняннях для h_m , де $m = v, D, g$

Запишемо спочатку повну внутрішню енергію за рівнянням (2.8)

$$u(h_g, h_D, h_v) = u_0 + \left(\varphi_{0v} h_v - \frac{1}{2} \varphi_{1v} h_v^2 + \varphi_{vD} h_v h_D + \varphi_{0D} h_D - \frac{1}{2} \varphi_{1D} h_D^2 + \varphi_{Dg} h_D h_g + \varphi_{0g} h_g - \frac{1}{2} \varphi_{1g} h_g^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2g} h_g^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3g} h_g^4 + \varphi_{gv} h_g h_v \right), \quad (2.11)$$

В останньому рівнянні для точкових та лінійних дефектів було враховано тільки два перших доданки поліному, а для плаского дефекту (меж зерен) враховано також доданки 3-го і 4-го порядку.

Також враховано сумісний вплив вкансія – дислокація за допомогою доданку $\varphi_{vD}h_vh_D$ і дислокація – границя зерна $\varphi_{Dg}h_Dh_g$. Оскільки вплив вкансія границя зерна менш значущий, то далі будемо вважати $\varphi_{gv} \rightarrow 0$.

Згідно підходу (2.9) - (2.10) запишемо еволюційні рівняння для густин дефектів.

1) Для вакансій:

$$\tau_v \frac{\partial h_v}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial h_v},$$

$$\tau_v \frac{\partial h_v}{\partial t} = \varphi_{0v} - \varphi_{1v}h_v + \varphi_{vD}h_D; \quad (2.12)$$

2) Для дислокації:

$$\tau_D \frac{\partial h_D}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial h_D},$$

$$\tau_D \frac{\partial h_D}{\partial t} = \varphi_{0D} - \varphi_{1D}h_D + \varphi_{gD}h_g; \quad (2.13)$$

3) Для границь зерен

$$\tau_g \frac{\partial h_g}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial h_g},$$

$$\tau_g \frac{\partial h_g}{\partial t} = \varphi_{0g} - \varphi_{1g}h_g + \varphi_{2g}h_g^2 - \varphi_{3g}h_g^3 + \varphi_{gD}h_D; \quad (2.14)$$

В результаті отримаємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} \tau_v \frac{\partial h_v}{\partial t} = \varphi_{0v} - \varphi_{1v} h_v + \varphi_{vD} h_D ; \\ \tau_D \frac{\partial h_D}{\partial t} = \varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D + \varphi_{gD} h_g ; \\ \tau_g \frac{\partial h_g}{\partial t} = \varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{2g} h_g^2 - \varphi_{3g} h_g^3 + \varphi_{gD} h_D ; \end{cases} \quad (2.15)$$

Аналогічно врахуємо слід тензора деформації для меж зерен:

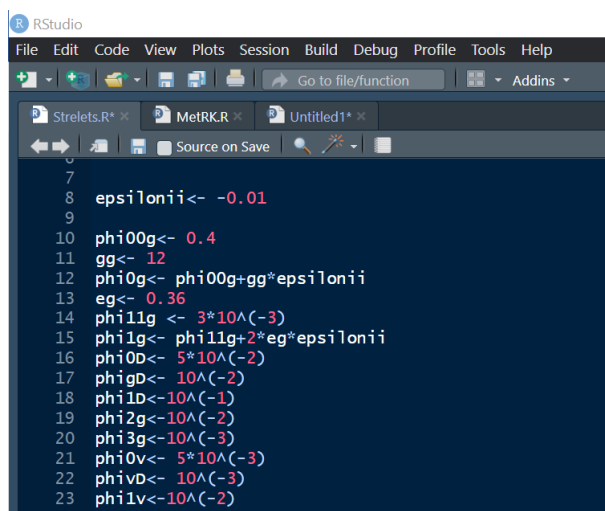
$$\varphi_{0g} = \varphi_{0g}^* + g \varepsilon_{ii}^e ; \quad (2.16)$$

$$\varphi_{1g} = \varphi_{1g}^* + 2e_g g \varepsilon_{ii}^e ; \quad (2.17)$$

Для аналізу системи трьох диференціальних рівнянь (2.15) спочатку проаналізуємо кількість особливих точок. При цьому врахуємо, що основні змінні (час та густини дефектів) – це додатні величини. Тобто при розрахунку від’ємні розв’язки враховувати не будемо.

Для знаходження розв’язків та побудови графіків скористаємося пакетом мови R а обробку основних запитів будемо виконувати за допомогою програмного забезпечення RStudio.

Спочатку введемо значення сліду тензора деформації ε_{ii}^e та основні константи правої частини рівняння (φ)



```

7
8  epsilonii<- -0.01
9
10 phi00g<- 0.4
11 gg<- 12
12 phi0g<- phi00g+gg*epsilonii
13 eg<- 0.36
14 phi11g <- 3*10^(-3)
15 phi1g<- phi11g+2*eg*epsilonii
16 phi0D<- 5*10^(-2)
17 phiD<- 10^(-2)
18 phi1D<-10^(-1)
19 phi2g<-10^(-2)
20 phi3g<-10^(-3)
21 phi0v<- 5*10^(-3)
22 phiD<- 10^(-3)
23 phi1v<-10^(-2)

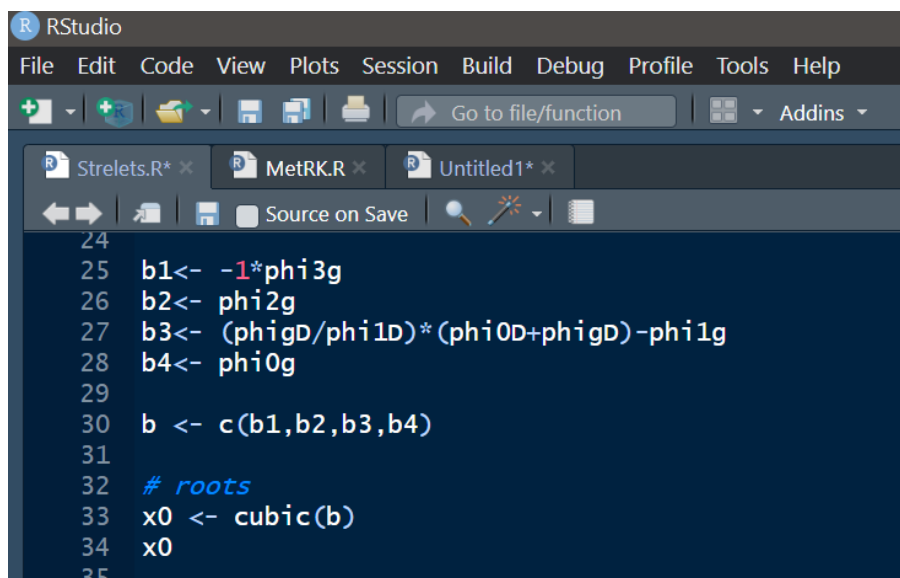
```

Рисунок 2.1 – Задання коефіцієнтів системи (2.15) в RStudio

Для знаходження особливих точок дорівнюємо нулю похідні від густин дефектів за часом нулю. В результаті отримуємо систему алгебраїчних рівнянь

$$\begin{cases} 0 = \varphi_{0v} - \varphi_{1v}h_v + \varphi_{vD}h_D; \\ 0 = \varphi_{0D} - \varphi_{1D}h_D + \varphi_{gD}h_g; \\ 0 = \varphi_{0g} - \varphi_{1g}h_g + \varphi_{2g}h_g^2 - \varphi_{3g}h_g^3 + \varphi_{gD}h_D; \end{cases} \quad (2.18)$$

Якщо перші два рівняння є лінійними, то третє являє собою кубічне рівняння відносно густини меж зерен. Розв'язок відповідного кубічного рівняння продемонстровано на рисунку 2.2.



```

24
25 b1<- -1*phi3g
26 b2<- phi2g
27 b3<- (phigD/phi1D)*(phi0D+phigD)-phi1g
28 b4<- phi0g
29
30 b <- c(b1,b2,b3,b4)
31
32 # roots
33 x0 <- cubic(b)
34 x0
35

```

Рисунок 2.2 – Розв'язок кубічного рівняння в RStudio

В результаті отримуємо у відносних одиницях три розв'язки для густини меж зерен, два з яких є комплексними

$$12.58; -1.29+4.538i; -1.29-4.538i$$

Побудова кубічного рівняння представлена на рисунку 2.3. Маємо лише одну точку перетина з віссю Ox , що відповідає лише одному стійкому стану системи.

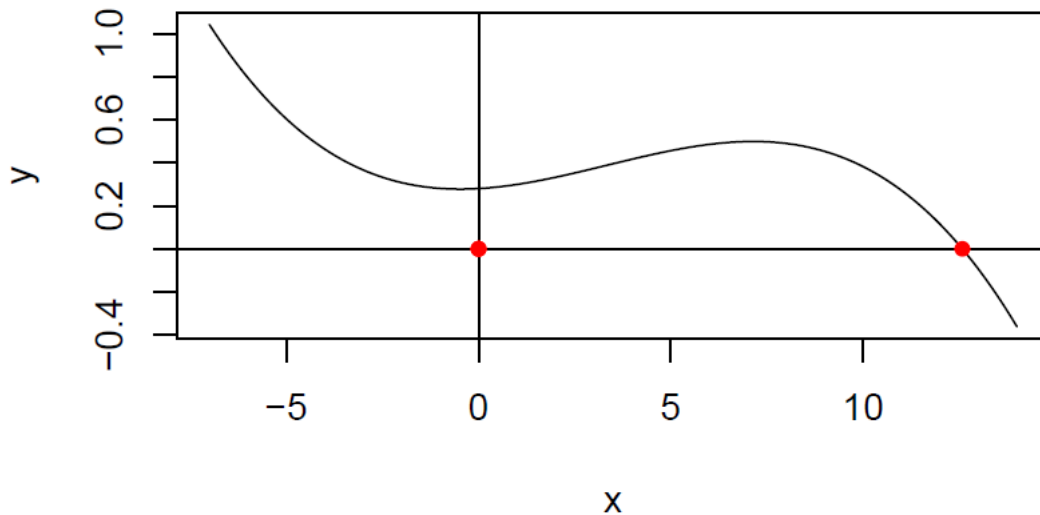


Рисунок 2.3 – Графічний розв'язок кубічного рівняння для знаходження стаціонарних значень меж зерен у відносних одиницях

Для розрахунку густини дислокацій та вакансій скористаємося вбудованими можливостями пакету R

```

45
46
47 hgDv1<- as.numeric(x0[1])
48 hgDv<- numeric(3)
49 hgDv[1]<- hgDv1
50 hgDv[2]<- (phi0D+phigD*hgDv1)/phi1D
51 hgDv[3]<- (phi0v+phivD*hgDv[2])/phi1v
52
53

```

Рисунок 2.4 – Побудова вектору-ров'язків для густин меж зерен , дислокацій та вакансій в RStudio

Таким чином числові значення густин в умовних одиницях для особливої точки набувають вигляду.

$$h_g = 12.58;$$

$$h_D = 1.758$$

$$h_v = 0.676$$

Орієнтуючись на координати особливої точки можна ввести початкові значення для розв'язку системи диференціальних рівнянь (2.15). За основу розв'язку візьмемо модифікацію методу Рунге-Куттта 4-го порядку.

```
57 SysFun <- function(Y)
58 {
59   K1<- h*DExpr(ti1, Y)
60   K2<- h*DExpr(ti1-h/2, Y-h/2*K1)
61   K3<- h*DExpr(ti1-h/2, Y-h/2*K2)
62   K4<- h*DExpr(ti1, Y-h/2*K3)
63   F <- Yi+1/6*(K1+2*K2+2*K3+K4)-Y
64   return(F)
65 }
66 MetRK <- function(a, b, Y0, n)
67 {
68   t<- numeric(n+1)
69   Y<- matrix(0, nrow = n+1, ncol=3)
70   h<- (b-a)/n
71   assign("h", h, envir = .GlobalEnv)
72   t[1] <- a
73   Y[1, ] <- Y0
74   for (i in 1:n)
75   {
76     t[i+1]<- t[i]+h
77     assign("ti1", t[i+1], envir = .GlobalEnv)
78     assign("Yi", Y[i,], envir = .GlobalEnv)
79     Z <- nleqslv(Y[i,], SysFun, control = list(btol= 0.01))
80     Y[i+1,]=Z$x
81   }
82   return(cbind(t, Y))
83 }
84 #Початкові дані, константи
85 aa<-0 # початковий час
86 bb<-200 # кінцевий час
87 tauv<-1
88 tauD<-1
89 taug<- 1
90 Y0<- c(13,2,1) # початкова точка для h_g, h_D, h_v
91 DExpr <- function(t, Y)
92 {
93   Ft<- numeric(3)
94   Ft[1]<- (1/tauv)*(phi0v - phi1v*Y[1]+phiD*Y[2])
95   Ft[2]<- (1/tauD)*(phi0D - phi1D*Y[2]+phiD*Y[3])
96   Ft[3]<- (1/taug)*(phi0g - phi1g*Y[3]+phi2g*Y[3]*Y[3]- phi3g*Y[3]*Y[3]+phiD*Y[2])
97   return(Ft)
98 }
```

Рисунок 2.5 – Розв'язок системи диференціальних рівнянь (2.15) методом Рунге-Куттта 4-го порядку

В результаті отримаємо датасет, який дозволить описати еволюцію густин різних типів дефектів під час інтенсивної пластичної деформації. Відповідні залежності наведено на Рисунках 2.6-2.9.

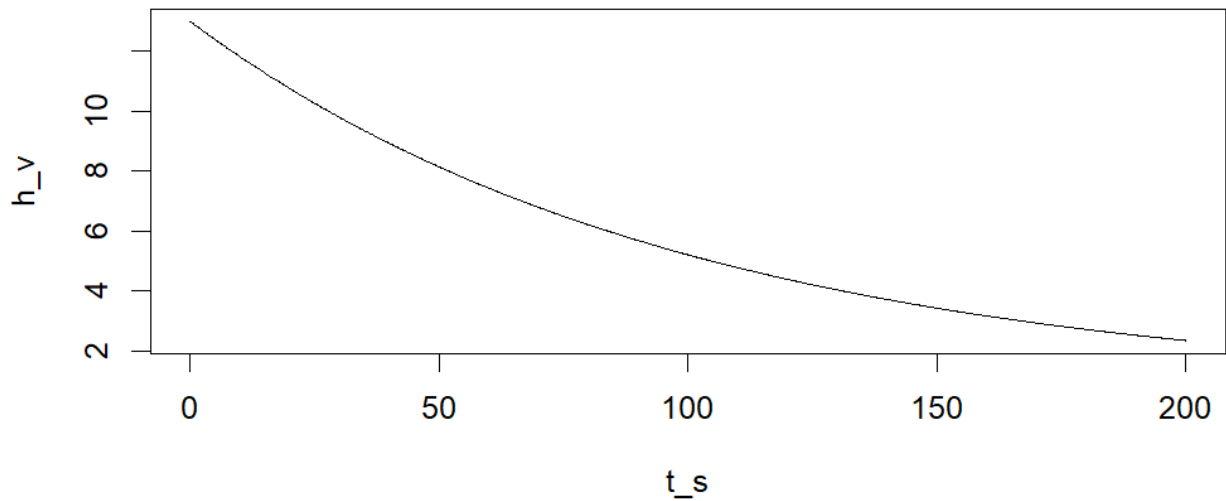


Рисунок 2.6 – Залежність густини вакансій з часом

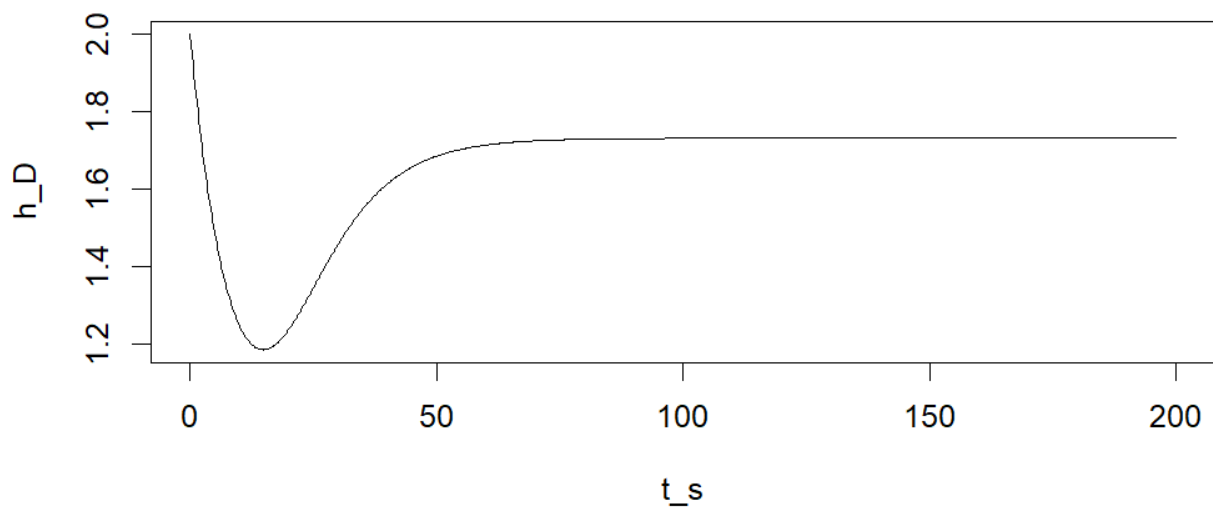


Рисунок 2.7 – Залежність густини дислокацій з часом

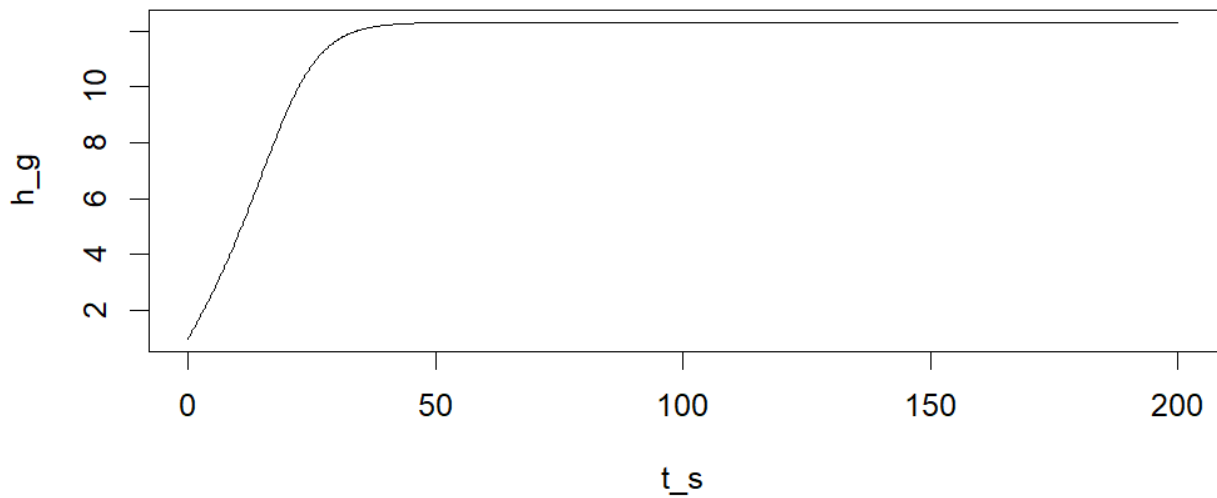


Рисунок 2.8 – Залежність густини меж зерен з часом

Як видно з рисунків густина меж зерен спочатку під дією деформації зростає, а потім виходить на насичення. Це забезпечується зростанням густини дислокацій, яка зростає за рахунок самоорганізації вакансій, густина яких в свою чергу буде зменшуватися.

Відповідні залежності густин різних дефектів зображено на рисунку 2.9.

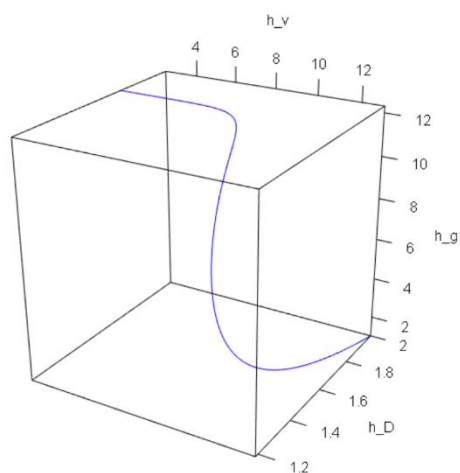
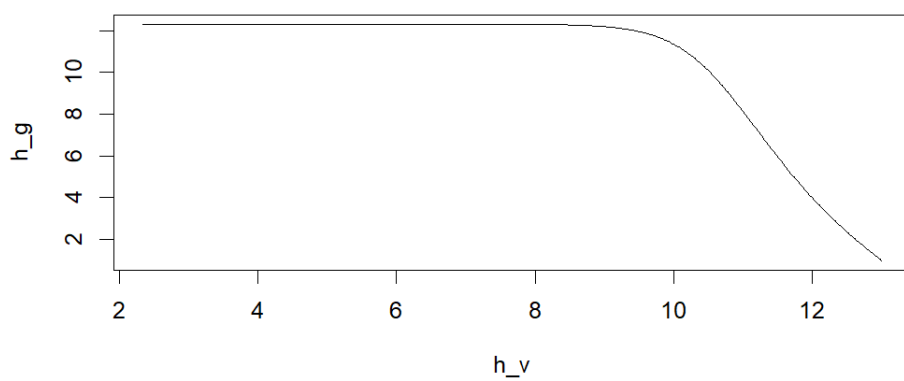
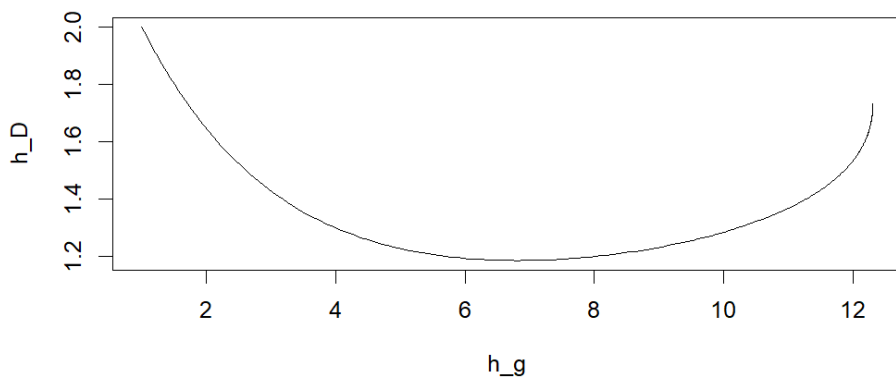
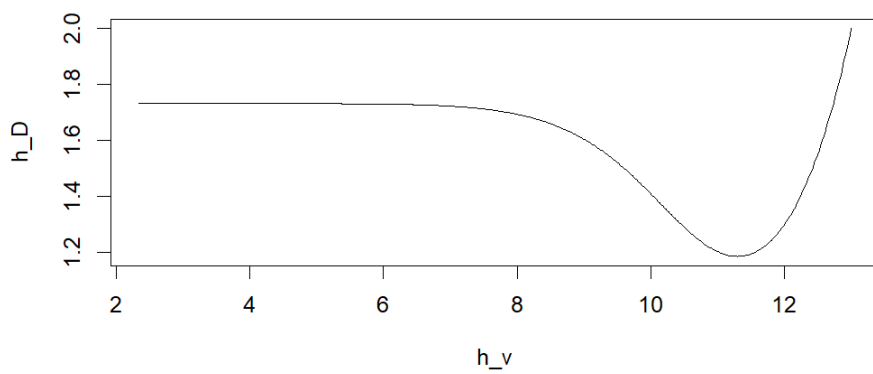


Рисунок 2.9 – Взаємні залежності густини різних типів дефектів

Далі проаналізуємо вплив деформації для цього введемо значення сліду тензора деформації $\varepsilon_{ii}^e = -0.05$. При цьому отримаємо три розв'язки для густини меж зерен.

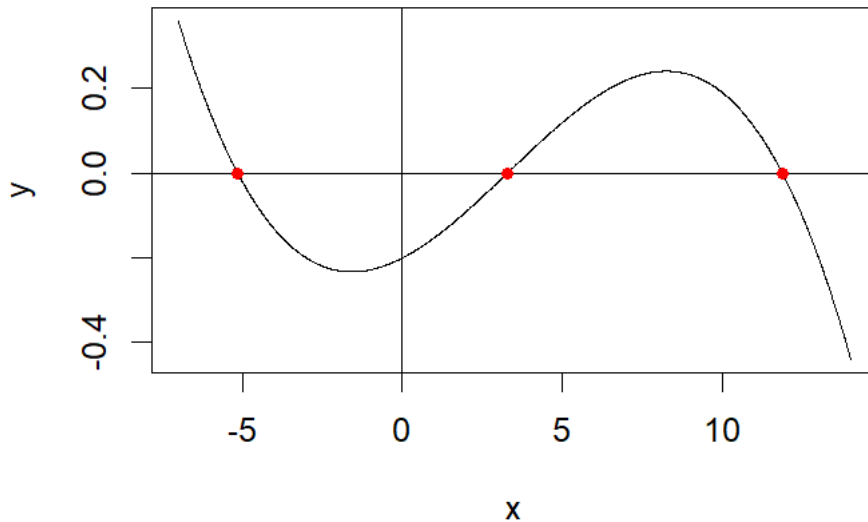


Рисунок 2.10 – Графічний розв'язок кубічного рівняння для знаходження стаціонарних значень меж зерен у відносних одиницях при збільшеній деформації

Для подальшого розгляду залишаємо тільки додатні розв'язки.

Діючи аналогічно отримаємо:

- 1) числові значення густин в умовних одиницях для першої особливої точки набувають вигляду.

$$h_g = 11.87;$$

$$h_D = 1.68$$

$$h_v = 0.669$$

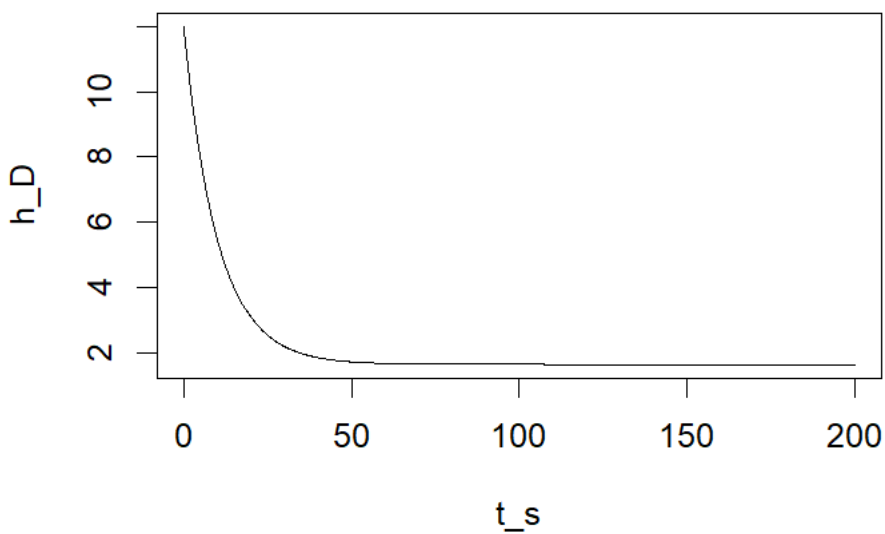
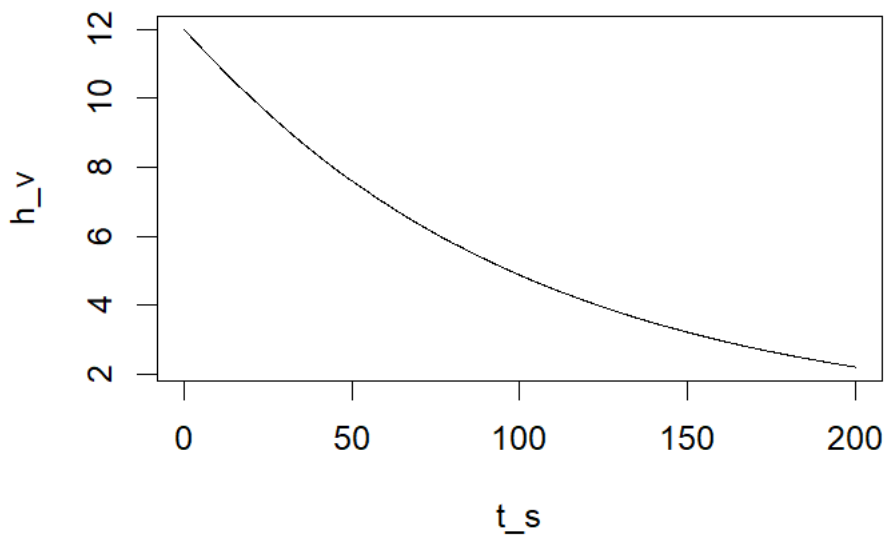
2) числові значення густин в умовних одиницях для другої особливої точки набувають вигляду.

$$h_g = 3.28;$$

$$h_D = 0.83$$

$$h_v = 0.583$$

В результаті отримаємо новий датасет, який дозволить описати еволюцію густин різних типів дефектів під час інтенсивної пластичної деформації. Відповідні залежності наведено на Рисунках 2.11-2.12.



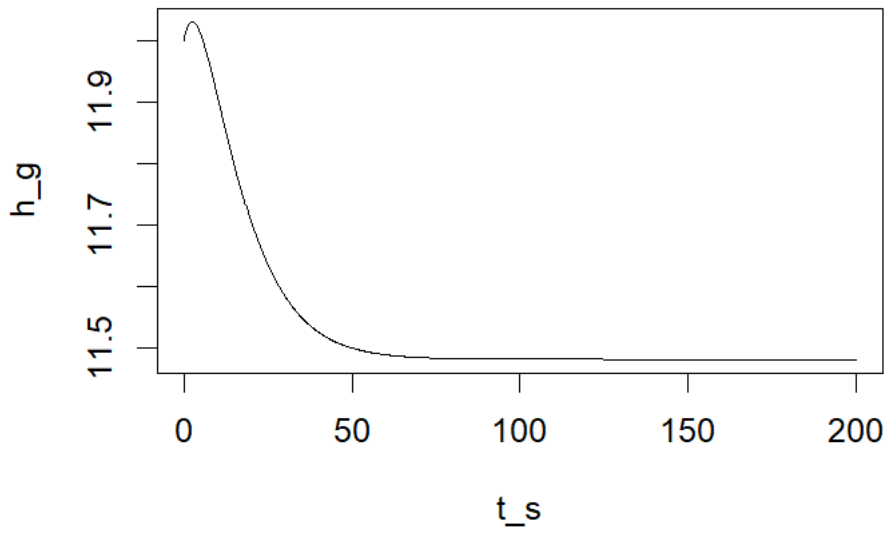
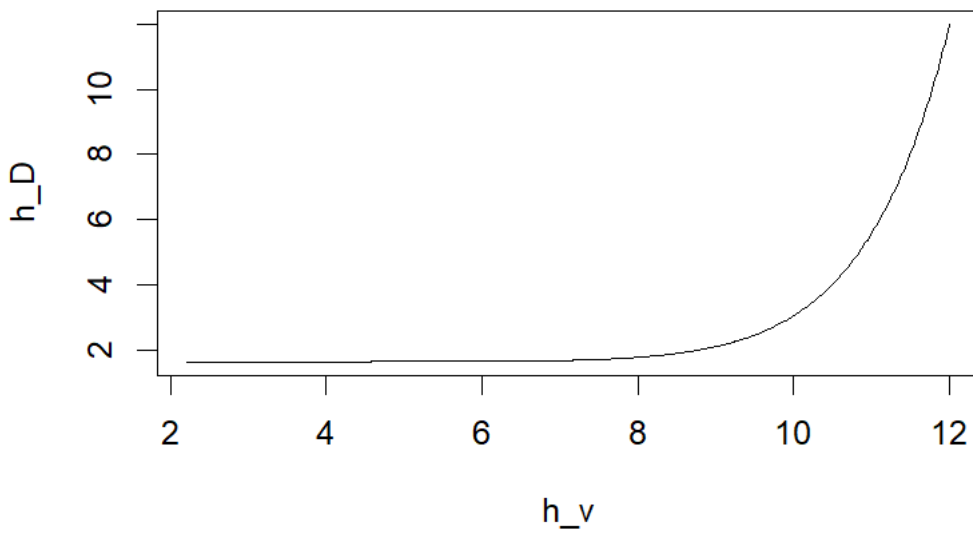


Рисунок 2.11 – Часові залежності густин вакансій, дислокацій та меж зерен відповідно



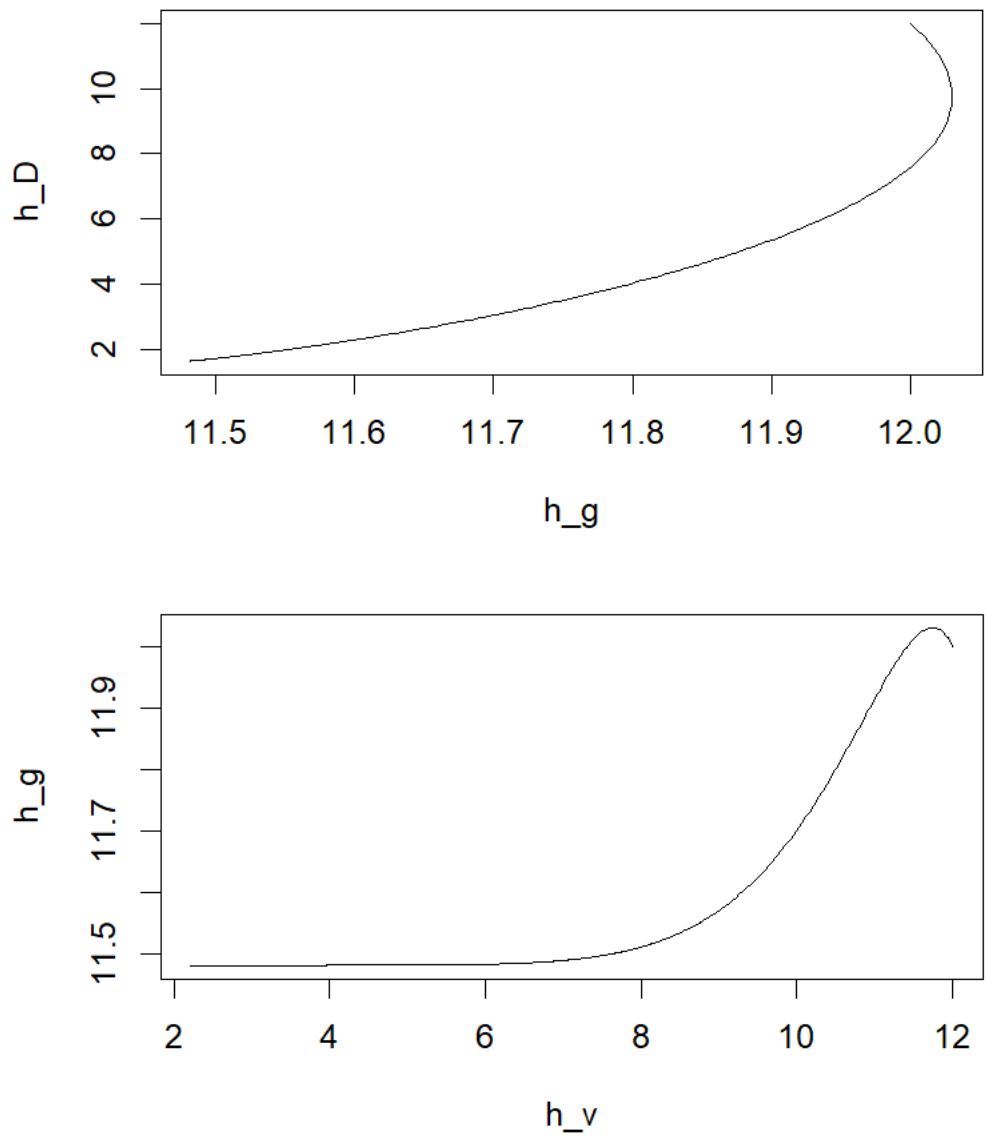


Рисунок 2.12 – Взаємні залежності густини різних типів дефектів при збільшеній деформації

ВИСНОВКИ

Експериментальні дослідження в напрямку створення нанокристалічних матеріалів різними методами, в тому числі й методами інтенсивної пластичної деформації, достатньо актуальні в наш час. Отримані матеріали володіють унікальними комбінаціями властивостей за рахунок субмікроскопічної та нанокристалічної будови, що відкриває нові перспективи їх застосування в науці та техніці. Але тільки експериментальні дослідження не мають можливості описати процеси еволюції матеріалу та прогнозувати реалізацію різних станів в залежності від зовнішніх умов. Тому актуальними постають задачі теоретичного моделювання процесів, що відбуваються, як на мікроскопічному, так і на феноменологічному рівні.

В бакалаврській роботі на основі базових рівнянь теорії нерівноважної термодинаміки була побудована тридефектна модель на основі рівнянь еволюції густин точкових лінійних та плоских дефектів. В основу було покладено ієрархічну еволюцію дефектів в процесі деформації: вакансії - дислокації - межі зерен. В результаті було отримано систему трьох нелінійних диференціальних рівнянь, для розв'язання якої використані числові методи в рамках пакету R. Були побудовані часові залежності густин дефектів під час деформації та проаналізований взаємний вплив дефектів різного рівня на утворення субмікро- та нанокристалічної структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Функціональні наноматеріали. Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра спеціальності 132 Матеріалознавство / С.П. Панченко; Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Д. : НТУ «ДП», 2022. – 47 с.

<https://ir.nmu.org.ua/jspui/bitstream/123456789/162871/1/Конспект%20лекцій%20ФН.pdf>

[2] Фізика твердого тіла : підручник. В 2-х томах. / Ю. М. Поплавко. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. – Том 1: Структура, квазічастинки, метали, магнетики. – 415 с. – Бібліогр. : с. 414– 415. – XX пр.

<https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/c24768bc-c6f5-4df4-bd59-05dbdc26e721/content>

[3] Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник / Азарєнков М. О., Неклюдов І. М., Береснев В. М. та ін.– 2014. – 323 с.

<http://physics-technology.karazin.ua/resources/88cbcb335b35b76fe4fedc76bf46b444.pdf>

[4] Інтенсивна пластична деформація: методи та математичні моделі формування наноматеріалів / О. В. Хоменко – 2020. – 20 с.

<https://physics.lnu.edu.ua/jps/2020/2/pdf/2001-20.pdf>

[5] Пластична деформація. Матеріал з Вікіпедії — вільної енциклопедії.

(Дата звернення 02.2024)

https://uk.wikipedia.org/wiki/Пластична_деформація

[6] Top–down and bottom–up approaches exploiting different physical, chemical, and biological methods for the synthesis. (Дата звернення 03.2024)

https://www.researchgate.net/figure/Top-down-and-bottom-up-approaches-exploiting-different-physical-chemical-and_fig3_315797627

[7] Point defects – zero- dimensional imperfections. (Дата звернення 03.2024)

<https://studfile.net/preview/4436512/page:2/>

[8] 10 Unbelievable Facts About Vacancy Defect. (Дата звернення 03.2024)

<https://facts.net/science/chemistry/10-unbelievable-facts-about-vacancy-defect/>

[9] Difference Between Interstitial Defect and Substitutional Defect.

(Дата звернення 03.2024)

<https://www.difference.minaprem.com/materials-science/difference-between-interstitial-defect-and-substitutional-defect/>

[10] Frenkel Defect – Point Defect in Ionic Crystal. (Дата звернення 03.2024)

<https://www.minaprem.com/materials-science/defects/frenkel-defect-point-defect-in-ionic-crystal/>

[11] Point Defect – Imperfections in Solids – Materials Science.

(Дата звернення 03.2024)

<https://www.minaprem.com/materials-science/defects/point-defect-imperfections-in-solids-materials-science/>

[12] Трощенко Д. С. Нерівноважна еволюційна термодинаміка фрагментації металів з урахуванням стохастичності: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: - 2018.- 189 с

[13] Structural properties of plastically deformed SrTiO₃ and KTaO₃.

Authors: Issam Khayr, Sajna Hameed, Jakov Budić and other – 05.24 – 24 с.

[14] Microstructure and Stress Mapping in 3D at Industrially Relevant Degrees of Plastic Deformation. Authors: Axel Henningson, Mustafacan Kutsal, Jonathan P. Wright and other – 05.24 – 44 с.

[15] Effect of annealed disorder on the plasticity of amorphous solids

Authors: Meenakshi L., Bhaskar Sen Gupta – 05.24 – 8 c.