

材料表面位错密度的测量方法研究

林文星,付秀丽,孟莹,王勇

济南大学

摘要: 不同加工处理方法在材料表面产生的晶体缺陷直接决定已加工表面的微观组织结构特征,并影响其使用性能,其中位错的演变尤为显著。对材料加工表面位错参数进行准确的测量与分析,是全面把握材料加工表面微观结构和宏观性能的关键。论文重点阐述了几种主流的位错测量方法及其应用现状,对比了不同测量和分析方法的局限性和应用范围,展望了加工表面材料位错密度测量分析技术的发展趋势。

关键词: 位错密度;金相腐蚀;X射线衍射(XRD)

中图分类号: TG806;TH142

文献标志码: A

Review of Methods for Measuring Dislocations Density on Surface of Materials

Lin Wenxing, Fu Xiuli, Meng Ying, Wang Yong

Abstract: The crystal defect caused by different processing methods on the surface of the material directly determines the microstructure characteristics of the machined surface, and then affects its performance, in which the evolution of dislocation is particularly evident. To realize the accurate measurement and analysis of the surface dislocation parameters is the key factor to study the microstructure and macro properties of the machined surface. For dislocation parameters especially the measurement of the dislocation density, it still has troubles in the technical means and calculation methods at present. Several main types of dislocation measurements and their applications are reviewed in this paper, and the limitations and application range of different measurements and analysis methods are compared, and the development trend of the methods of measuring the dislocation density is discussed.

Keywords: dislocation density; metallographic etching; X ray diffraction (XRD)

1 引言

加工后的金属晶体结构指的是金属材料内部的原子排列规律,直接影响材料的显微组织和材料的宏观性能。理想晶体的结构特点是长程有序,但由于加工导致的成形过程中高温、高压、机械作用力等影响,加工后的金属晶体中常存在偏离理想结构的缺陷。20世纪30年代初,Taylor、Polanyi等科学家将位错概念引入晶体材料^[1]。

位错,即金属材料中普遍存在且对晶体性能影响尤为重要的一种线缺陷,是晶体已滑移区与未滑移区之间的分界,属于材料一系列或若干列原子发生有规律的错排的内部微观结构缺陷—拓扑缺陷。

材料中位错的评价指标即为位错密度,是指单位体积内位错线的总长度,可表示为 $\rho = L/V$,其中: L 是位错线总长度, V 是晶体体积。位错密度也可表示为单位面积内位错线的数量,即

$$\rho = \frac{nl}{Sl} = \frac{n}{S} \quad (1)$$

式中, S 为晶体面积; l 为位错线长度; n 为 S 面上位错露头数量。

位错在晶体内增殖、湮灭、运动等会导致晶体中位错密度发生变化,对材料的力学性能、电学性质及组织转变等都具有极为重要的影响^[2-4]。

图1为金属强度与位错密度的关系。当金属处于退火状态时达到最低强度,随着位错密度改变,材料的强度都有所提高,呈现明显的加工硬化状态。武高辉等^[6]的研究表明亚微米颗粒增强铝基复合材料同时具备低位错密度和高强度的性能特征,证明位错密度对材料性能改善有重要意义。

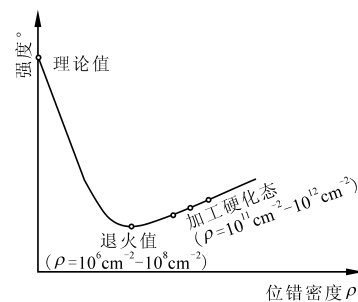


图1 金属强度—位错密度曲线图^[5]

在材料切削加工中,位错变化对材料的动力学性能有重要影响^[7,8],位错密度对塑性变形区、表

面完整性的研究起到至关重要的作用。文献[9]初步获得了低碳钢发生塑性屈服时位错密度的变化与应变的实验关系;吴继华等^[10]基于位错理论,考虑材料的应变梯度效应,给出了塑性变形过程中几何必需位错密度的应变梯度模型;段春争等^[11]分析了高速切削淬硬钢绝热剪切失稳微观变化过程,其绝热剪切带中心区有大量等轴晶粒,由于低的位错密度呈现了明显不同的微观组织形态。由于位错密度的检测十分困难,切削加工中涉及的位错密度的相关研究也仅仅停留在公式的定性分析阶段。

位错密度利用传统的电镜来观察和检测,其准确性甚至达不到数量级的精度,因此众多学者都对位错密度的检测和分析方法进行了研究,主要包括观察法和X射线线形分析法。

2 观察法

借助各种微观检测手段进行观察,是测定位错密度的重要方法,主要包括TEM网格交线位错测量法、金相腐蚀观察法、扫描电镜观察法等。

2.1 TEM 网格交线位错测量法

TEM观察法是通过拍摄薄膜试件中典型区域的位错线衍射像,用两组相互垂直的直线组成网格,放大后测定位错与网格的交点数,基于A. S.Keh位错密度计算公式计算位错密度

$$\rho = \frac{M}{t} \left(\frac{n_1}{L_1} + \frac{n_2}{L_2} \right) \quad (2)$$

式中, L_1 、 L_2 为两组相互垂直的网格直线的总长度; n_1 、 n_2 为位错线与两组网格直线相交的交点数的平均值; t 为试样薄区厚度。

图2为网格交线位错测量法示意图。在所选择的区域,按所占的面积比例选取相应数量的高密度点和低密度点测量,然后取平均值后获得位错密度。

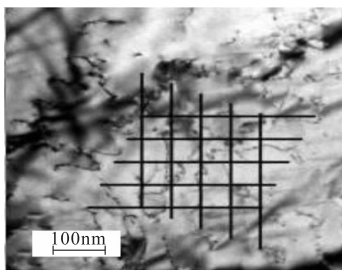


图2 TEM 网格交线位错测量法示意图^[12]

TEM网格交线法试样需采用化学减薄和电解减薄到一定厚度。H. Lenka等^[13]利用穿透电子显微镜观察了Ga₂N的表层微观组织,测定了Ga₂N外延层的位错密度。文献[14]利用的计算位错密度公

式,避免传统割线法理论上的不足,提高了计算精度。

2.2 金相腐蚀观察法

金相腐蚀观察法是在金相显微镜、偏光显微镜或透射电子显微镜(TEM)下对腐蚀后的晶体试样进行观察,结合金相图谱与傅立叶变化像,确定位错类型并测量出位错蚀坑的数量,最后根据式(2)估算出试样的位错密度。通常试样在观察前一般需要进行定向切割、研磨和抛光处理,然后放入化学浸蚀液中进行腐蚀后显微镜下观测,其位错蚀坑则是晶体中位错露头,其测定精度的关键在于确定适当的腐蚀条件,合适的腐蚀溶液、优化的腐蚀条件、包括腐蚀温度、腐蚀时间、光照条件等因素对位错密度检测的精度有直接的影响。

李洪岩等^[15]采用金相显微镜和高分辨透射电子显微镜(TEM)观察纳米贝氏体钢中铁素体的位错情况,如图3所示,根据其傅里叶变化像,求出了图示微小区域的位错密度。

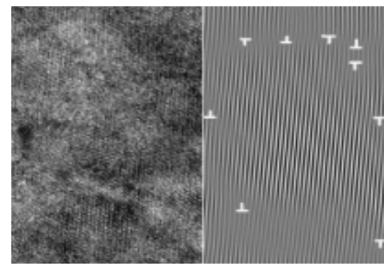


图3 铁素体 TEM 形貌及傅立叶变换像^[15]

Lu等^[16]用观察法对化学浸蚀后的Fe-36wt%Ni镍铁合金的位错蚀坑进行了观察测量,研究了位错密度变化对其性能的影响,对位错为金属晶体质量的改善提供了重要的参考标准。此外结合面分布图测试法,可提高腐蚀观测法测量位错密度的精度。

3 X射线衍射分析法

当待测晶体与X射线衍射仪的入射束呈不同角度时,那些满足Bragg衍射的晶面就会被检测出来,体现在XRD图谱上就是具有不同的衍射强度的衍射峰。通过峰形分析可掌握材料微应变、晶粒尺寸、位错密度等变化信息,主要包括Williamson-Hall积分宽度法、傅立叶分析法等。

3.1 Williamson-Hall 简单积分宽度法

Williamson和Hall于1950年提出了由晶粒尺寸和微应变引起的衍射峰宽化模型计算位错密度的方法,后经修正得到Modified Williamson-Hall(W-H)法,即

$$\Delta K = \frac{\alpha}{D} + (BM^2)^{1/2} \rho^{1/2} (K\bar{C}^{1/2}) \quad (3)$$

式中, $K = 2\sin\theta/\lambda$, $\Delta K = 2\cos\theta/\lambda$, θ 是衍射角, λ 是衍射波波长; ρ 是位错密度; α 是常数; D 是平均晶粒尺寸; $B = \pi b^2/2$, $O = \pi M^2 b^2/2$ 的 $Q^{1/2}$, M 是与位错有效截止半径 R_c 和位错密度有关的常数, 在变形体中 M 取 1-2, Q 是位错密度相关因子, 反映了不同材料中晶粒中位错密度 ρ 的波动情况; C 是位错平均对比因子。

Tibor Berez 等^[17] 利用 X 射线测量了低碳合金钢中的位错密度, 对淬火过程中马氏体相变对位错机理的影响进行了分析。刘战辉等^[18] 先利用金相化学腐蚀方法和 X 射线衍射技术相结合计算了 GaN 膜中的位错密度, 并对比了两种测量方法。图 4 为 Williamson-Hall 曲线对晶面半宽数据进行拟合结果, 从数量级来看两种方法得到的位错密度还比较一致, 但 X 射线测量法结果更为精确, 因其得到的晶粒旋转角度更准确。

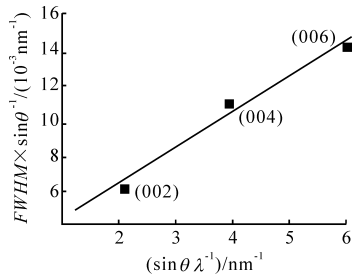


图 4 GaN 半峰宽数据的 Williamson-Hall 拟合曲线^[18]

3.2 Warren-Averbach 的傅立叶分析法

根据 Warren^[19] 研究

$$f(x) = f^s(x) \times f^p(x) \quad (4)$$

式中, $f^s(x)$, $f^p(x)$ 分别是物理线形的应变宽化函数和晶粒尺寸宽化函数, 解式(4)的卷积可得

$$A^l(L) = A^s(L) A^p(L) \quad (5)$$

$$A^p(L) = 1 - \frac{L}{D_{eff}} \quad (6)$$

$$A^s(L) = \exp - [-2\pi^2 g^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle] \quad (7)$$

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = (b/(2\pi))^2 \pi \rho C f(\eta) \quad (8)$$

式中, b 为 Burgers 矢量模; ρ 为位错密度; C 为衬度因子; $f(\eta)$ 为应变函数, $\eta = L/Re$, Re 表示位错的有效外切半径; $A^s(L)$ 和 $A^p(L)$ 分别是物理线形的应变宽化系数和晶粒尺寸宽化系数; D_{eff} 为晶粒大小, g 为衍射矢量模。

由以上等式可得到修正的 Warren-Averbach^[20] 等式, 为

$$\ln A(L) \cong \ln A^p(L) - (\rho \pi b^2/2) L^2$$

$$\times \ln(Re/L) (K^2 C) + O(K^4 C^2) \quad (9)$$

式中, $K = 2\sin\theta/\lambda$ 为散射矢量长度, 在衍射峰处 $K = g$; O 表示 $K^2 C$ 的高阶项。由式(8)、式(9)可求出 ρ , Re 等。

我国学者王煜明教授^[21] 对式(8)和式(9)进行了修正, 引入一个接近于 1 的 hook 系数 α , 并引入 Cauchy 积分宽度和 Gaussian 积分宽度, 完善和发展了 X 射线线形分析法。樊志剑等^[22] 对经 Hopkinson 压杆动态压缩实验后的 LY12 铝合金进行了 XRD 线性分析, 测量了不同温度下的动态压缩试样的位错密度。

图 5 为不同温度下动态压缩 LY12 铝合金的 XRD 谱。由图可知, LY12 铝合金中的位错分布为较均匀的刃型位错, 流变应力则通过 Taylor 关系由位错密度决定。

G. Dini 等^[23] 利用 XRD 衍射技术对 Fe-31Mn-3Al-3Si TWIP 钢的位错密度进行了测量, 并研究了位错密度变化对其动态性能的影响, 如图 6 所示。

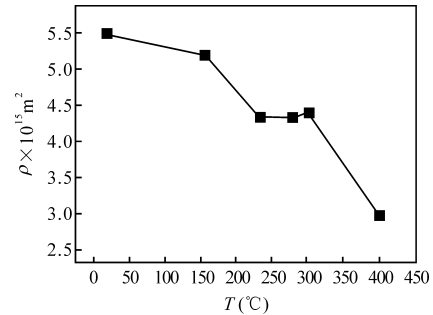


图 5 LY12 铝合金位错密度—温度变化曲线^[22]

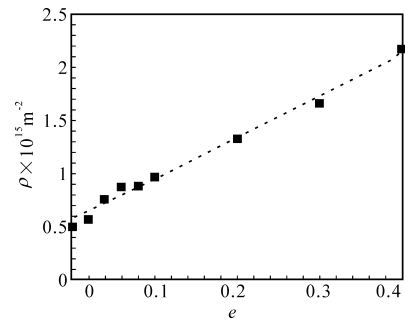


图 6 TWIP 钢的位错密度随应变的变化关系^[23]

苗瑞霞^[24] 发现应用高分辨 X 射线衍射 (XRD) 检测时, 当晶体中位错密度较低时, 参与衍射的晶面就越多, 衍射峰就越窄; 当位错加宽值与仪器精度接近时, 就会与实际测量值存在较大偏差。Farideh HajyAkbar 等^[25] 提出结合修正的 Warren-Averbach (MWA) 和 Williamson-Hall (MWH) 两种方法来计算淬火钢中几何必须位错密度, 使测量结果更为精确,

并比较了此方法与其它两种方法测量的位错密度值(见图7)。利用XRD衍射法研究晶体位错还有voigt函数法^[26]、PV函数法^[27]等近似函数分析法。王晓强等^[28]利用XRD图谱,结合Dunn公式求得冷滚40Cr各晶面及晶面整体的位错密度,如图8所示。

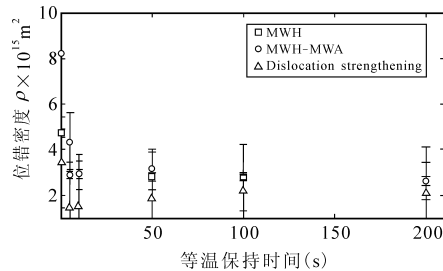


图7 位错强化算法、MWH、MWH-MWA三种方法测量的位错密度值^[25]

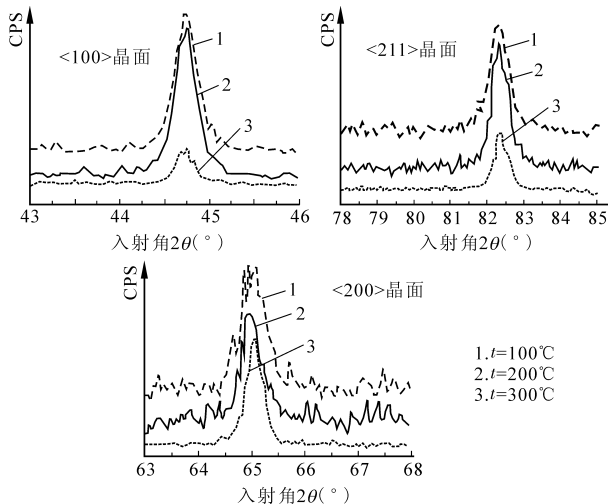


图8 40Cr在不同温度条件下的晶面图谱^[30]

4 结语

定性、定量地研究材料的位错密度对提高和改善不同加工方式获得的材料微观组织性能及宏观使用性能具有重要意义。但是,利用TEM等观察分析算法和X射线衍射分析法来测量材料的位错密度都有一定的局限性,表现在:

(1)TEM观察法和腐蚀测量法可直观地观察材料的位错情况,但这两种方法的试样制备复杂并都具有破坏性。TEM测量位错密度还具有一定的区域局限性,较小的样品及位错的非均匀分布都会导致测量结果的不准确性。受仪器精度影响,当位错密度高于 10^6 cm^{-2} ,这两种测量方法将很难对位错密度进行测量。

(2)XRD分析法制样简单,测试过程无损,理论分析和公式推导更为严谨,在位错密度高于 10^{10}

cm^{-2} 或 10^{11} cm^{-2} 时仍可适用,但此方法不能提供微观结构的直观图像,且计算工作量大,低位错密度时测量误差大、可靠性差。

位错密度测量技术已经得到了大量的研究和应用,但其测量过程还需进一步简化,准确性还需进一步提高。因此合理选择测量方法,提高测量仪器分辨率,充分利用数学方法并通过编程技术简化计算过程,将是未来位错密度测量技术的发展趋势。

参考文献

- [1]沈寅忠.位错理论的形成与发展[J].金属世界,1995(2):10-11.
- [2]王蕾,唐荻,宋勇.基于位错密度的残余应变计算方法[J].机械工程学报,2015,51(18):91-98.
- [3]Amrita Kundu, David P. Field. Influence of plastic deformation heterogeneity on development of geometrically necessary dislocation density in dual phase steel[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 667:435-443.
- [4]潘龙,何闻,顾邦平.电流脉冲对45碳钢试样位错密度和残余应力的影响[J].材料热处理学报,2015,36:134-138.
- [5]王运炎,朱莉.机械工程材料[M].北京:机械工业出版社,2008.
- [6]武高辉,赵永春,马森林.亚微米级 Al_2O_3 颗粒增强LD2铝合金复合材料的拉伸性能与强化机制[J].复合材料学报,1998,15(3):21-26.
- [7]张克国,刘战强.高速切削过程中的材料流体特性研究[J].工具技术,2012,46(8):7-11.
- [8]刘飞,梁迎春,白清顺,等.纳米切削多晶铜的分子动力学仿真研究[J].工具技术,2010,44(2):31-34.
- [9]李强,马常祥,赖祖涵.30CrNi3MoV钢变形区的X射线衍射分析[J].东北大学学报,1995,16(1):37-40.
- [10]吴继华,刘战强.正交微切削中切削力预测模型研究[J].武汉理工大学学报,2010,34(1):130-133.
- [11]段春争,王敏杰.高强度钢正交切削过程中剪切变形局部化研究[J].大连理工大学学报,2006,46(3):355-360.
- [12]雷椰祁,张劲等. Al-Cu-Mg合金的预变形、位错密度与位错强化的定量研究[J].材料科学,2015(5):126-133.
- [13]H Lenka, J Meersschant, et al. Dislocation density and tetragonal distortion of a GaN epilayer on Si(111): a comparative RBS/C and TEM study [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2014, 331:69-73.
- [14]张兴,张志学,薛秀生,等.航空发动机测温晶体的退火特性研究[J].航空发动机,2013,39(4):72-77.
- [15]李洪岩,金学军.纳米贝氏体钢中的位错密度测定[J].

- 上海交通大学报,2010,44(5):613-620.
- [16] Dong zhu Lu, Min jie Wu. Observation of etch pits in Fe-36wt% Ni invar alloy[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials,2014,21(7):682-686.
- [17] Tibor Berecz, Péter Jenei, et al. Determination of dislocation density by electron backscatter diffraction and X-ray line profile analysis in ferrous lath martensite [J]. Materials Characterization,2016,113:117-124.
- [18] 刘战辉,修向前,等. 氢化物气相外延生长的 GaN 薄膜中位错密度计算[J]. 半导体技术,2008,33:190-201.
- [19] András Borbély, Tamás Ungár. X-ray line profiles analysis of plastically deformed metals [J]. Comptes Rendus Physique,2012,13:293-306.
- [20] V Soleimani, S R Aghdaee. X-ray diffraction analysis of the effect of annealing temperature on the microstructure of magnesium oxide nanopowder [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,2015,81:1-9.
- [21] 腾凤恩,崔相旭. 多晶 X 射线线形傅氏分析方法在合金材料力学性能预测上的应用 [J]. 物理学报,1989,38(11):1845-1848.
- [22] 樊志剑,宋振飞,等. 动态压缩 LY12 铝合金微结构的 XRD 线形分析 [J]. 金属学报,2011,47(5):559-565.
- [23] G Dini, R Ueji, et al. Flow stress analysis of TWIP steel via the XRD measurement of dislocation density [J]. Materials Science and Engineering A,2010,527:2759-2763.
- [24] 苗瑞霞. 低位错密度的 XRD 无损表征研究 [J]. 科技创新导报,2015,(5):92-93.
- [25] Farideh Hajy Akbary, Jilt Sietsma, et al. An improved X-ray diffraction analysis method to characterize dislocation density in lath martensitic structures [J]. Materials Science & Engineering A,2015,639:208-218.
- [26] 陈霞,李晨辉. 用 XRD 线形分析法表征 TiC 粉体中的镶嵌尺寸与晶格畸变 [J]. 硬质合金,2009,26(2):106-109.
- [27] 游达,王庆学,等. 高 Al 含量 Al GaN 多层外延材料的应变与位错密度研究 [J]. 激光与红外,2005,35(11):880-882.
- [28] 王晓强,崔凤奎,等. 40Cr 冷滚打成形中位错密度变化研究 [J]. 中国机械工程,2013,24(16):2248-2256.
- 第一作者:林文星,硕士研究生,济南大学机械工程学院,250022 济南市
- First Author:Lin Wenxing, Postgraduate, School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China
- 通信作者:付秀丽,博士,副教授,济南大学机械工程学院,250022 济南市
- Correspondence Author:Fu Xiuli, Doctor, Associate Professor, School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China

征 订

《常用孔加工刀具》 《高效高精度孔加工刀具》

《常用孔加工刀具》和《高效高精度孔加工刀具》是由全国刀具标准化技术委员会组织国内部分长期从事孔加工刀具设计、制造和使用方面有实践经验的专家和工程技术人员编写而成,内容理论联系实际、实用方便、深入浅出,为广大工程技术人员选择、使用、设计、制造常用孔加工刀具和高效高精度孔加工刀具提供了比较全面、实用的工具。

《常用孔加工刀具》主要内容有:孔加工刀具材料及表面热处理、高速钢直柄类麻花钻、高速钢锥柄麻花钻、改进型麻花钻、焊接硬质合金钻头、整体硬质合金钻头、中心钻、铰钻、钢板钻、扩孔钻、孔加工刀具的测量技术等。《高效高精度孔加工刀具》主要内容有:可转位(机夹式)麻花钻、齿冠钻、深孔钻、镗孔刀具、铰孔刀具、珩磨工具、复合孔加工刀具、金刚石、立方氮化硼钻头。

《常用孔加工刀具》约 50 万字,《高效高精度孔加工刀具》约 45 万字,采用小 16 开精装印刷。

《常用孔加工刀具》和《高效高精度孔加工刀具》由中国质检出版社和中国标准出版社出版,定价均为 80 元/册。

购书联系:成都工具检测所 曾宇环

电 话:028-83255594 E-mail: sac-tc91@163.com

