

پوشش‌های نانوساختار سخت: سازوکارهای تغییر شکل

سارا خمسه*

استادیار، گروه پژوهشی نانو مواد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

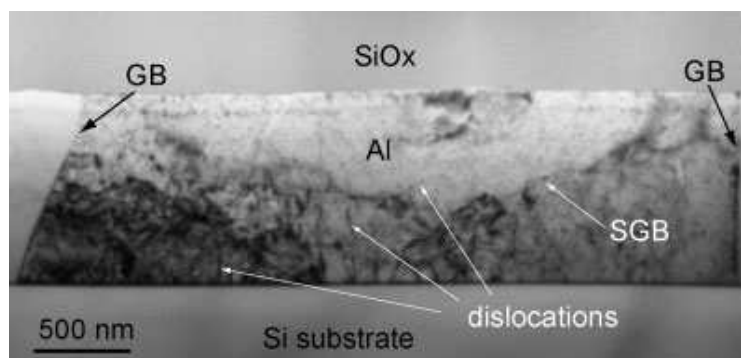
تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۱۹ تاریخ بازبینی: ۱: ۹۲/۶/۵ تاریخ بازبینی: ۲: ۹۲/۶/۱۲ تاریخ بازبینی: ۳: ۹۲/۷/۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۷/۲۰ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۲/۷/۲۰

چکیده

پوشش‌های نانوساختار سخت (نانوبلوری، نانوکامپوزیت و چندلایه)، در مقایسه با مواد بالک (توده‌ای)، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی بسیار ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند که منجر به کاربردهای گسترده آنها در فناوری‌های بسیار پیشرفته شده است. این خواص ویژه از اندازه نانو آنها منتج می‌گردد. از نقطه نظر کاربردهای تریبولوژی و مکانیکی پوشش‌های نانوساختار سخت، خواص مکانیکی ویژه آنها از اهمیت خاصی برخوردار است. لازم به ذکر است که خواص مکانیکی پوشش‌های نانوساختار سخت به شدت تحت تاثیر اثرات فصل مشترک و مقیاس نانو ذرات آنهاست و با خواص پوشش‌های معمول پلی بلوری با اندازه دانه در مقیاس ماکرو کاملاً متفاوت است. سختی بالا و خواص تریبولوژی بهبود یافته پوشش‌های نانوساختار سخت، نتیجه نقش موثر مرزدانه‌ها به عنوان مانعی در برابر لغزش نابجایی‌های شبکه است که سازوکار اصلی تغییر شکل پوشش‌های پلی بلوری با اندازه دانه در مقیاس ماکرو می‌باشد. با توجه به کاربردهای ویژه پوشش‌های نانوساختار سخت در فناوری‌های نوین، مطالعه و بررسی سازوکارهای مختلف تغییر شکل آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. لذا در مقاله حاضر سازوکارهای مختلف تغییر شکل پوشش‌های نانوساختار سخت مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی

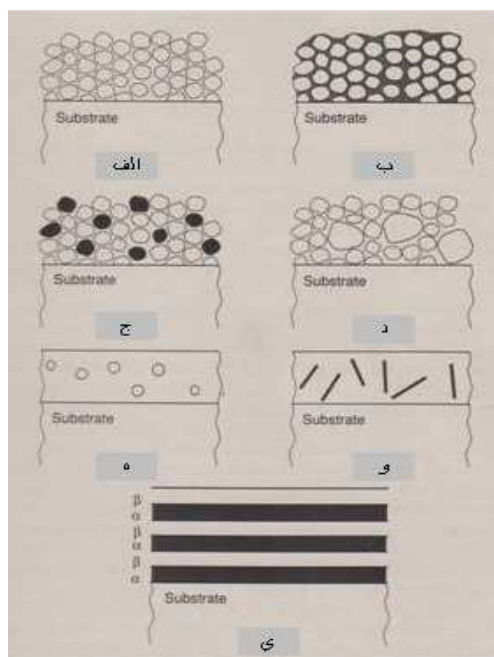
پوشش‌های نانوساختار سخت، سازوکارهای تغییر شکل، مرزدانه‌ها، نابجایی‌ها.



۱- مقدمه

پوشش‌های نانوبلوری کامپوزیتی نانو- نانولایه و پوشش‌های نانوبلوری کامپوزیتی نانو-نانو می‌شود (شکل ۱). پوشش‌های نانوبلوری تک فاز شامل مجموعه‌ای از نانودانه‌های هم محور از یک فاز است (شکل ۱ الف). نانودانه‌های در مجاورت هم بوسیله مرزدها جدا شده‌اند و تفاوت آنها در تفاوت جهت‌گیری شبکه بلوری آنها می‌باشد. در این حالت نانودانه‌ها و مرزدها دارای ترکیب شیمیایی یکسان هستند [۳۲]. پوشش‌های نانوبلوری کامپوزیتی نانو- نانولایه شامل مجموعه‌ای از نانودانه‌های هم محور از یک فاز می‌باشد که به وسیله مرزدهایی احاطه شده‌اند که دارای ترکیب شیمیایی متفاوت از نانودانه‌ها می‌باشند (شکل ۱- ب). به لایه احاطه کننده دانه‌ها (مرزدها) فاز ثانویه گفته می‌شود و اغلب ساختار آمورف دارد [۳۲].

پوشش‌های نانوبلوری کامپوزیتی نانو-نانو شامل مجموعه‌ای از دانه‌های هم محور از دو یا چند فاز می‌باشد. نانودانه‌های هم فاز بوسیله مرزدها جدا شده‌اند و نانو دانه‌های مجاور از دو فاز مختلف به وسیله مرزهای بین فازی جدا شده‌اند (شکل ۱- ج) [۳۲].



شکل ۱- الگویی از پوشش‌های نانوساختار: (الف) پوشش نانو-نانو تک فاز که شامل نانودانه‌های هم محور از یک فاز است. (ب) پوشش کامپوزیتی نانو- نانولایه که شامل نانودانه‌های هم محور از یک فاز است که به وسیله نانولایه‌هایی از فاز ثانویه از یکدیگر جدا شده‌اند. (ج) پوشش‌های کامپوزیتی نانو-نانو که شامل مجموعه‌ای از نانودانه‌های هم محور از دو یا چند فاز است. (د) پوشش‌های نانو-میکرو که شامل دانه‌های با اندازه میکرو است که در داخل یک زمینه نانوبلوری جای گرفته‌اند. (ه، و) پوشش‌های کامپوزیتی میکرو-نانو که شامل (ه) نانوذرات و یا (و) نانولوله از یک فاز است که در درون زمینه تک بلوری با ضخامت میکرومتر جای گرفته‌اند. (ی) پوشش‌های چند لایه در مقیاس نانو که شامل نانولایه‌هایی از دو یا چند فاز است.

پوشش‌های نانوساختار سخت (نانوبلوری، نانوکامپوزیت و چندلایه)، در مقایسه با مواد بالک (توده‌ای)، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی بسیار ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند که منجر به کاربرد گسترده آنها در فناوری‌های بسیار پیشرفته شده است [۵-۱۱]. این خواص ویژه در نتیجه اندازه نانو آنهاست که به نوبه خود با ساختار ویژه پوشش‌های نانوساختار که شامل درصد حجمی بالای فصل مشترک و اندازه دانه کوچکتر از ۱۰۰ nm می‌باشد در ارتباط است. نقش فصل مشترک در پوشش‌های نانوساختار از آنجا ناشی می‌شود که نسبت بالایی از اتم‌های آنها در فصل مشترک‌ها قرار گرفته است (مرزدها و مرز بین دو فاز) که همین امر منجر به تفاوت خواص آنها با مواد بالک (توده‌ای) می‌گردد.

از نقطه نظر کاربردهای تریبولوژی^۱ و مکانیکی پوشش‌های نانوساختار سخت، خواص مکانیکی ویژه آنها از اهمیت خاصی برخوردار است [۱۶-۱۵]. این خواص به شدت تحت تاثیر اثرات فصل مشترک و مقیاس نانو این پوشش‌هاست و با خواص پوشش‌های پلی بلور معمول با اندازه دانه در مقیاس ماکرو کاملاً متفاوت است. پوشش‌های نانوساختار سخت، عموماً سختی بسیار بالا و خواص تریبولوژی بهبود یافته دارند که در کاربردهای صنعتی، بسیار مطلوب می‌باشد [۱۲، ۱۰، ۶]. سختی و خواص تریبولوژی بهبود یافته پوشش‌های نانوساختار سخت نتیجه نقش موثر مرز دانه به عنوان مانعی در برابر لغزش نابجایی‌ها می‌باشد.

گزارشات مختلف نشان داده است که خواص مکانیکی ویژه در جامدات نانوبلوری نتیجه رقابت بین سازوکارهای مختلف تغییر شکل می‌باشد [۳۱-۱۷]. بنابراین، تعیین سازوکارهای موثر در تغییر شکل این مواد به منظور فهم اصولی رفتار مکانیکی ساختارهای نانو و توسعه فناوری‌های بر پایه پوشش‌های نانوبلوری از اهمیت زیادی برخوردار است. ولی در بسیاری از موارد سازوکار تغییر شکل در پوشش‌های نانوساختار سخت به طور دقیق قابل تعیین نیست که علت آن عدم وجود فناوری لازم و دقت پایین آزمایشات در مقیاس نانو است. در نتیجه مدل‌های تئوریک ارائه شده برای فرآیند تغییر شکل پلاستیک پوشش‌های نانوساختار سخت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

با توجه به کاربردهای ویژه پوشش‌های نانوساختار سخت در فناوری‌های نوین، مطالعه و بررسی سازوکارهای مختلف تغییر شکل آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. لذا در مقاله حاضر سازوکارهای مختلف تغییر شکل پوشش‌های نانوساختار سخت مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

۲- سازوکارهای تغییر شکل پلاستیک در پوشش‌های نانوبلوری

در این بخش سازوکارهای تغییر شکل پوشش‌های نانوبلوری که از نانودانه‌های هم محور (نانوبلورک‌ها) شکل گرفته‌اند بررسی می‌شود. این گستره وسیع از نانوپوشش‌ها شامل پوشش‌های نانوبلوری تک فاز،

¹ Tribology

۱-۲- لغزش نابجائی‌های شبکه

همان‌طور که قبلاً ذکر شد، سازوکار غالب تغییر شکل در مواد بلوری با اندازه دانه $d > d_c$ لغزش نابجائی‌های شبکه می‌باشد که به نوع ماده و ضرایب شبکه بستگی دارد. در مواد پلی بلوری معمول با اندازه دانه در محدوده μm ۱ یا بیشتر، لغزش نابجائی‌های شبکه بشکل معمول آن اتفاق می‌افتد و منجر به وابستگی اثر هال-پیچ و تنش تسلیم به اندازه دانه می‌شود (رابطه (۱) [۳۹]:

$$\tau = \tau_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

τ_0 و k ضرایب ثابت هستند. رابطه هال-پیچ در حالت کلاسیک در پلی بلورهای دانه-درشت بر مبنای مدل تجمع نابجائی‌ها تعریف می‌شود که به تفصیل توسط لی و چو مورد بحث قرار گرفته است [۴۰]. بنابر رابطه هال-پیچ، نقش مرزدانه‌ها به‌عنوان مانعی در برابر حرکت نابجائی‌ها از طریق مدل‌های متعددی بررسی شده است. در یکی از این مدل‌ها مرزدانه به‌عنوان سدی در برابر حرکت نابجائی‌ها عمل کرده و باعث تجمع آنها می‌شود که در نهایت منجر به تجمع تنش در مرزدانه‌ها و لغزش دانه‌های مجاور هم می‌گردد [۴۱، ۴۲]. در اینجا مرزدانه‌ها به‌عنوان مانعی در برابر حرکت نابجائی‌ها محسوب شده و دامنه حرکت آنها را کاهش می‌دهند در نتیجه سختی افزایش می‌یابد. بنابر نظر پانده و ماسومورا [۴۲] مدل کلاسیک تجمع نابجائی‌ها بر مبنای مدل هال-پیچ در جامدات نانوبلوری هم صادق است با این تفاوت که تعداد نابجائی‌ها در داخل یک نانودانه نمی‌تواند خیلی زیاد باشد. [۴۳، ۴۴] نازارو^۷ [۴۵] و لیان^۸ مدلی شبیه مدل پانده و ماسومورا ارائه کردند که بر مبنای اثر اندازه دانه بر تجمع نابجائی‌های شبکه در داخل دانه بود. در این مدل فرض بر این بود که انرژی و حجم آزاد مرزدانه‌ها با کاهش اندازه دانه کاهش می‌یابد و منجر به افزایش نفوذ نابجائی‌های شبکه از طریق مرزدانه‌ها و نرمی مواد نانوبلوری می‌شود [۴۶]. علیرغم تطابق خوب پیش‌بینی‌های تئوری وابستگی τ به d با نتایج تجربی، همه مدل‌های بالا با یک پرسش اساسی مواجه هستند. آیا در مواد نانوبلوری نابجائی‌های شبکه وجود دارند و در ساختارهای نانوبلوری نقشی مشابه با مواد معمول با دانه‌های بزرگ ایفا می‌کنند؟ با توجه به مطالعات انجام شده [۴۷-۵۰] اگر اندازه و ابعاد نانوذرات کوچکتر از یک اندازه بحرانی باشد، وجود نابجائی‌های شبکه‌ای در نانوذرات به‌وجود آورنده نانوبلورها از نقطه نظر انرژی نامطلوب است. این اندازه دانه بحرانی به خصوصیات ذاتی ماده از قبیل مدول برشی و مقاومت به حرکت نابجائی‌ها وابسته است. اندک بودن مقدار نابجائی‌های متحرک در نانوذرات به‌وسیله مشاهدات میکروسکوپ الکترونی به اثبات رسیده است [۴۷، ۴۹]. چنگ^۹ و همکارانش یک طبقه‌بندی جالب توجه از مواد پلی بلوری و نانوبلوری ارائه کرده اند که بر مبنای سازوکارهای مختلف لغزش نابجائی‌های شبکه و نقش

پوشش‌های نانوبلوری خواص مکانیکی بسیار ویژه‌ای دارند که ناشی از عملکرد سازوکارهای تغییر شکل خاص در این پوشش‌هاست که از ساختار نانو آنها منتج می‌شود. رفتار تغییر شکل پوشش‌های نانو ساختار سخت از اثر هال-پیچ غیر معمول منتج می‌شود. در اثر هال-پیچ غیرمعمول با کاهش اندازه دانه d ، تنش تسلیم کاهش می‌یابد [۳۳، ۳۴]. در چهار چوب نتایج تئوری منتج از این تئوری در پوشش‌های نانو ساختار سخت دارای $d > d_c$ سازوکار غالب، لغزش نابجائی‌ها می‌باشد. در اینجا $d_c = 10-30\text{nm}$ است که مقدار آن به نوع ماده و پارامترهای ساختاری آن وابسته است. با توجه به اثر مرزدانه‌ها در افزایش استحکام، تنش تسلیم و خواص مکانیکی این مواد با کاهش اندازه دانه در محدوده $d > d_c$ بهبود می‌یابد. در پوشش‌های نانو ساختار سخت با اندازه دانه بسیار کوچک ($d < d_c$)، سازوکارهای تغییر شکل، سازوکارهایی است که در آنها نقش فعال مرزدانه‌ها عامل غالب است. این سازوکارهای تغییر شکل زمینه چین کاهش تنش تسلیم (استحکام) در اثر کاهش اندازه دانه (d) در محدوده $d < d_c$ است. بنابراین یک استراتژی ممکن به منظور دستیابی به حداکثر استحکام در پوشش‌های نانوبلوری اینستکه پوشش‌هایی تهیه کنیم که میانگین اندازه دانه آنها نزدیک به d_c باشد [۳۰-۱۷]. لازم به ذکر است که سازوکارهای تغییر شکل که در آنها نقش فعال مرزدانه‌ها عامل غالب است بخوبی شناخته شده نیست و در حال حاضر موضوع بحث برانگیزی می‌باشد. با اینحال این امکان وجود دارد که با توجه به سازوکارهای نظری تغییر شکل ناشی از مرزدانه‌ها به استحکام و خواص مکانیکی برجسته در پوشش‌های نانوبلوری دست یافت.

با توجه به تئوری‌های ارائه شده در زمینه فرآیند شار پلاستیک در مواد نانوبلوری [۳۵-۳۸، ۳۰-۱۷]. سازوکارهای تغییر شکل زیر در پوشش‌های نانو ساختار سخت پیشنهاد شده است:

- لغزش نابجائی‌های شبکه^۱
- لغزش مرزدانه‌ای^۲
- خزش ناشی از نفوذ مرزدانه‌ای^۳
- لغزش نفوذی سه تقاطعی^۴
- تغییر شکل چرخشی ناشی از حرکت مرزدانه‌ها^۵
- تغییر شکل دوقلویی ناشی از خارج شدن بخشی از نابجائی‌ها از مرزدانه‌ها^۶

از آنجاییکه بررسی تمام سازوکارهای بالا در حوصله مقاله حاضر نمی‌باشد، در قسمت‌های بعدی لغزش نابجایی‌های شبکه و لغزش مرزدانه‌ای به‌عنوان سازوکارهای غالب تغییر شکل پوشش‌های نانو ساختار سخت، مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

¹ Lattice dislocation slip

² Grain boundary sliding

³ Grain boundary diffusional creep

⁴ Diffusional sliding at triple junctions

⁵ Rotational deformation conducted by grain boundary movement

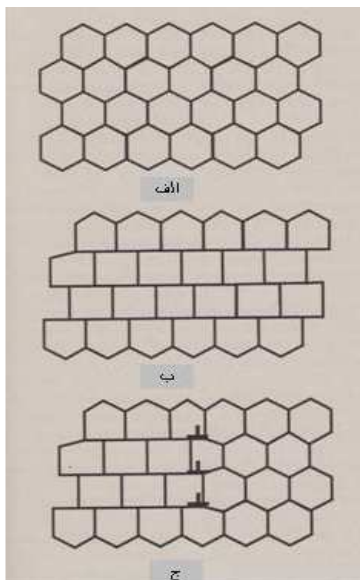
⁶ Twin deformation conducted by partial lattice dislocations in nanograins

⁷ Nazarov

⁸ Lian

⁹ Cheng

این حالت لغزش مرزدانه‌ای در این ناحیه افزایش می‌یابد و در نهایت منجر به ایجاد یک نوار برشی در ناحیه تمرکز شار پلاستیک می‌شود. اما مشکل این مدل این است که هیچ سازوکاری برای مهاجرت مرزدانه‌ای و موازی شدن صفحات مرزدانه‌ای ارائه نمی‌دهد. این مدل اخیراً به دو صورت گسترش یافته است. در حالت اول شکل‌گیری ناحیه‌ای که در آن صفحات مرزدانه‌ای موازی با هم قرار گرفته‌اند نتیجه حرکت بخشی از نایجائی‌های سلولی (عیوب شکل گرفته در اثر تغییر شکل نمونه‌های نانوبلوری در ردیف نانودانه‌ها) ذکر شده است (شکل ۲-ج). در حالت دوم، یک مدل نظری بر پایه لغزش مرزدانه‌ای در مقیاس نانو و جابجائی عیوب ساختاری در نزدیکی تقاطع سه گانه مرزدانه‌ها ارائه شده است [۵۶، ۵۷]. بر مبنای این مدل سخت و نرم شدن‌های مواد نانوبلوری تحت تغییر شکل‌های فوق‌روان گزارش شده در آزمایش‌های تجربی قابل توضیح است. بر مبنای این مدل، تغییر شکل فوق‌روان در مواد نانوبلوری (که اغلب از طریق لغزش مرزدانه‌ای اتفاق می‌افتد)، در صورتیکه نایجائی‌های مرزدانه‌ای در محل‌های تقاطع سه‌تایی سر خورده و جابجا شوند، منجر به افزایش استحکام می‌شود و در صورتیکه خود تقاطع‌های سه تایی و مرزدانه‌های مجاور هم حرکت کنند، منجر به نرم شدن قطعه می‌گردد (شکل ۳ الف-ر). یک مدل نظری تعیین کرد که جابجائی نایجائی‌های مرزدانه‌ای در محل‌های تقاطع سه تایی از نظر انرژی مطلوب است [۵۷] و تنش ناشی از آن به شدت به کرنش پلاستیک و ابعاد محل تقاطع سه‌تایی وابسته است. نایجائی‌های آزاد موجود در محل‌های تقاطع سه‌تایی به‌صورت الاستیک با نایجائی‌های در حال لغزش در مرزدانه‌ها برخورد می‌کنند و این برخورد مانع لغزش مرزدانه‌ای می‌شود [۵۷].



شکل ۲ - الف) مدل معمولی از ردیف‌های شش ضلعی (نانودانه‌ها) از حالت تغییر شکل نیافتاده نمونه‌های نانوبلوری (ب) مهاجرت ناحیه‌ای مرزدانه‌ها که منجر به شکل‌گیری ناحیه‌ای می‌شود که در آن مرزدانه‌ها موازی هم هستند و در نتیجه لغزش مرزدانه‌ای، برش پلاستیک اتفاق می‌افتد. (ج) جابجایی بخشی از نایجائی‌ها که منجر به شکل‌گیری ناحیه‌ای می‌گردد که در آن مرزدانه‌ها موازی هم هستند.

مرزدانه‌ها در ایجاد نایجائی‌های شبکه‌ای در آنها است [۳۰]. بر این اساس مواد به چهار گروه تقسیم می‌شوند:

- ۱- مواد معمولی با اندازه دانه بزرگتر از $1\ \mu\text{m}$ در این مواد عامل اصلی لغزش نایجائی‌های شبکه، حامل‌هایی (نایجائی‌های شبکه) هستند که از منابع نایجائی موجود در داخل دانه‌ها (مانند منابع Frank-Read^۱) به‌وجود آمده‌اند.
 - ۲- مواد دانه ریز با اندازه دانه در محدوده $30\ \text{nm}$ تا $1\ \mu\text{m}$ در این مواد عامل اصلی لغزش نایجائی‌های شبکه حامل‌هایی (نایجائی‌های شبکه) هستند که از منابع نایجائی موجود در مرزدانه‌ها به‌وجود آمده‌اند.
 - ۳- مواد نانو II با اندازه دانه در محدوده $10\ \text{nm}$ تا $30\ \text{nm}$ در این مواد حامل‌های اصلی شار پلاستیک نایجائی‌های شبکه ناقص هستند که از منابع نایجائی موجود در مرزدانه‌ها تولید شده‌اند. از آنجائیکه این نایجائی‌های متحرک شبکه ناقص هستند، حرکت آنها منجر به شکل‌گیری عیوب توده‌ای و دوقلوبی می‌شود.
 - ۴- مواد نانو I با اندازه دانه کوچکتر از $10\ \text{nm}$ در این مواد مرزدانه‌ها نقش اصلی در لغزش مرزدانه‌ای و سایر سازوکارهای تغییر شکل دارد.
- لازم به ذکر است که جالب‌ترین رفتار مکانیکی در پوشش‌های نانو I که پوشش‌های نانوبلوری با اندازه دانه بسیار کوچک است، اتفاق می‌افتد. در این پوشش‌ها شار پلاستیک عموماً در نتیجه سازوکارهای تغییر شکل مرزدانه‌ای، بخصوص لغزش مرزدانه‌ای اتفاق می‌افتد که در بخش بعد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۲- لغزش مرزدانه‌ای

لغزش مرزدانه‌ای به‌عنوان سازوکار غالب تغییر شکل در مواد با خاصیت فوق پلاستیک شناخته می‌شود [۵۱، ۵۲]. حامل‌ها در تغییر شکل ناشی از لغزش مرزدانه‌ای، نایجائی‌های مرزدانه‌ای با بردارهای برگر کوچک و موازی با صفحات مرزدانه‌ای هستند [۵۳]. در تئوری فوق‌روان‌کنندگی مواد معمولی، جریان فوق‌روان در نتیجه سازوکارهای فعال‌کننده لغزش مرزدانه‌ای بوجود می‌آید [۵۲، ۵۱]. این تئوری در مورد مواد نانوبلوری که سازوکار تغییر شکل آنها لغزش مرزدانه‌ای است هم صادق است. در این حالت، اثرات فصل مشترک و مقیاس نانو ساختار، باعث تعدیل لغزش مرزدانه‌ای و سازوکارهای مطابق با آن می‌گردد. هاهن و همکارانش مدلی ارائه کردند که بر طبق آن در پوشش‌های نانو ساختار، تجمع مهاجرت مرزدانه‌ای و لغزش مرزدانه‌ای منجر به تشدید شار پلاستیک می‌گردد [۵۴، ۵۵]. بر طبق این مدل مهاجرت مرزدانه‌ای در حین تغییر شکل پلاستیک اتفاق می‌افتد و منجر به شکل‌گیری نواحی می‌شود که در آنها همه صفحات مرزدانه‌ای با هم موازی هستند (شکل ۲ الف و ب). در

^۱ منابع فرانک-رید یکی از منابع تولید نایجایی‌ها است. وقتی دو نقطه از یک نایجایی قفل شده باشند، قسمت مابین این دو نقطه در اثر نیروی برشی کافی ابتدا خمیده می‌شود. سپس این خمیدگی آن قدر ادامه می‌یابد تا به صورت یک نیم دایره کامل درآید. آن گاه این نیم دایره شروع به دور زدن دو نقطه مذکور می‌نماید تا شبیه یک خم بسته شود و دو قسمت آن به هم برسد. در این هنگام این دو قسمت همدیگر را خنثی می‌کنند و یک نایجایی حلقه‌ای متولد می‌گردد.

۲-۲- فعل و انفعالات بین حالت‌های مختلف تغییر شکل

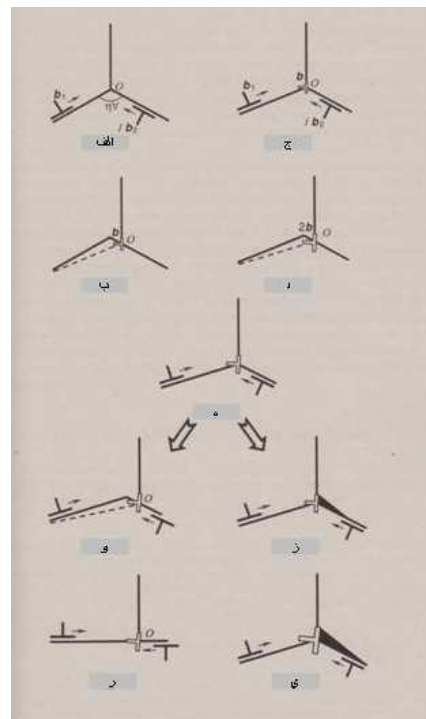
در پوشش‌های نانوبلوری: نشر نابجائی‌ها از مرزدانه‌ها

پوشش‌های نانوبلوری (شکل ۱، آ-س)، توده‌ای از دانه‌های با اندازه نانو هستند که در آنها سازوکارهای مختلف تغییر شکل به شدت بر یکدیگر تاثیر می‌گذارند ولی در نهایت یک فعل و انفعال غالب عامل اصلی تغییر شکل در آنها می‌باشد. فعل و انفعالات بین سازوکارهای مختلف تغییر شکل به شدت به ساختار مرزدانه‌ها، توزیع مرزدانه‌ها، هندسه تقاطع‌های سه‌تایی و عیوب مرزدانه‌ای وابسته است که به نوبه خود به روش تهیه پوشش‌های نانوساختار وابسته است. افزایش لغزش مرزدانه‌ای در اثر لغزش نابجائی‌های شبکه مثالی از فعل و انفعالات بین حالت‌های مختلف تغییر شکل است. حرکت نابجائی‌های شبکه‌ای در داخل دانه‌ها زمانی به سمت مرزدانه‌ها حرکت می‌کند که نابجائی‌های شبکه به سمت نابجائی‌های مرزدانه‌ای که حامل اصلی لغزش مرزدانه‌ای هستند منشعب شوند. این فعل و انفعال بین حالت‌های مختلف تغییر شکل در تئوری فوق‌پلاستیک^۱ مواد معمولی به خوبی شناخته شده است و در تغییر شکل مواد نانوبلوری با اندازه دانه بیش از ۳۰ nm که در آنها لغزش نابجایی‌های شبکه بسیار معمول است نقش اساسی دارد. یک مثال دیگر، از فعل و انفعالات بین سازوکارهای مختلف تغییر شکل در مواد نانوبلوری تبدیل لغزش مرزدانه‌ای به تغییر شکل چرخشی است [۲۵].

در مواد نانوبلوری با حجم بالای مرزدانه، مرزدانه‌ها علاوه بر جذب نابجایی‌های شبکه، آنها را خارج هم می‌کنند. این پدیده از نظر تجربی هم مشاهده و مورد تأیید قرار گرفته است و تغییر شکل دوقلویی شکل گرفته از طریق نابجایی‌های شبکه‌ای ناقص در نانودانه‌ها گزارش شده است [۳۵-۳۸]. یک مدل تئوری دیگر خروج نابجایی‌های شبکه‌ای ناقص و کامل بر اثر لغزش مرزدانه‌ای را توضیح می‌دهد [۵۸].

این تئوری فعل و انفعالات بین لغزش مرزدانه‌ای و لغزش نابجایی‌های شبکه را آشکار می‌سازد که می‌تواند به صورت زیر توضیح داده شود: در نمونه‌های نانو بلوری با تغییر شکل پلاستیک، در اثر بار مکانیکی، توده ای از نابجایی‌های مرزدانه‌ای شکل می‌گیرد. حرکت نابجایی‌های مرزدانه‌ای که در اثر بار مکانیکی بوجود آمده، به وسیله تقاطع‌های سه‌تایی مرزدانه‌ها متوقف می‌شود. چندین راه مختلف برای تکامل توده نابجائی‌های مرزدانه‌ای وجود دارد که همگی منجر به خروج کامل (شکل ۴-ا) یا بخشی (شکل ۴-ب) از نابجایی‌ها از تقاطع‌های سه‌تایی است [۵۸]. در حالت دوم، عیوب کوبه‌ای در ناحیه پشت نابجایی‌ها شکل می‌گیرند (شکل ۴-ب). خروج نابجایی‌های شبکه‌ای از طریق مرزدانه‌ها به‌عنوان فرآیندی که منجر به تغییر شکل چرخشی می‌شود هم محسوب می‌گردد. تغییر شکل چرخشی به‌وسیله چرخش ساختار شبکه‌ای در اثر حرکت دوقطبی‌های نابجائی‌های غیر هم‌جهت مرزدانه‌ای، اتفاق می‌افتد [۵۹، ۶۰] که بصورت تجربی در پوشش‌های نانوساختار به اثبات رسیده است [۶۳-۶۱].

بنابراین تجمع نابجائی‌های آزاد در محل‌های تقاطع سه‌تایی باعث افزایش استحکام ماده در مرحله اول تغییر شکل فوق‌روان می‌شود. هم‌زمان حرکت نابجائی‌های مرزدانه‌ای از طریق محل‌های تقاطع سه‌تایی بسته به نوع عیوب موجود، می‌تواند همراه با مهاجرت مرزدانه‌ها (شکل ۳، الف-ر) یا شکل‌گیری نانوترک‌ها در محل‌های تقاطع سه‌تایی (شکل ۳، ز-ی) باشد. در نهایت می‌توان گفت زمانی که تغییر شکل در جامدات نانوبلوری در اثر لغزش مرزدانه‌ای اتفاق می‌افتد هر دو حالت افزایش استحکام و نرم شدن را داریم که به ترتیب در اثر جابجائی نابجائی‌های مرزدانه‌ای در محل‌های تقاطع سه‌تایی و حرکت مرزدانه‌ها اتفاق می‌افتند. رقابت بین سازوکارهای افزایش استحکام و نرم شدن، رفتار تغییر شکل مواد نانوساختار و پوشش‌ها را بطور مداوم تحت تاثیر خود قرار می‌دهد.



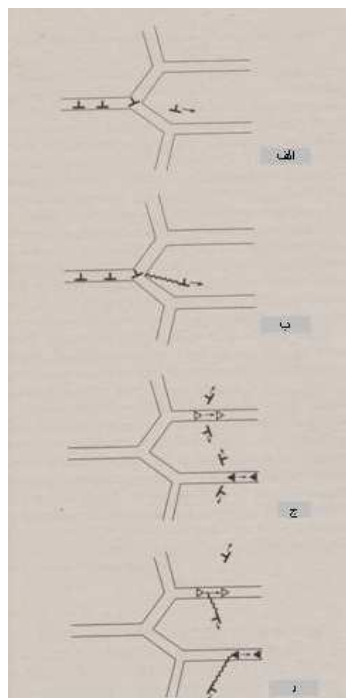
شکل ۳- لغزش مرزدانه‌ای و تغییر ساختار عیوب در نزدیکی تقاطع سه‌گانه مرزدانه‌ها. (الف) مرحله اولیه شکل‌گیری عیوب در پوشش نانوبلوری تغییر شکل داده. دو نابجایی مرزدانه‌ای با بردارهای b_1 و b_2 به سمت تقاطع سه‌گانه (O) حرکت می‌کنند. (ب) نابجایی مستقل با بردار b شکل می‌گیرد. تقاطع سه‌گانه از جای اولیه‌اش جابجا می‌شود و بردار آن $2b_2$ می‌شود. (ج) شکل‌گیری دو مرزدانه در حال لغزش جدید که به سمت تقاطع سه‌گانه حرکت می‌کنند. (د) هم‌گرایی دو مرزدانه در حال لغزش باعث افزایش بردار نابجایی مستقل می‌گردد. همچنین تقاطع سه‌گانه به اندازه بردار $2b_2$ از محل اولیه خود در (الف) جابجا می‌شود. (ه) شکل‌گیری دو نابجایی در حال لغزش جدید که به سمت تقاطع سه‌گانه حرکت می‌کنند. (و، ر) جابجایی‌های متعدد نابجایی‌های مرزدانه‌ای از طریق تقاطع سه‌گانه و به‌دنبال آن مهاجرت منطقه‌ای مرزدانه‌ها باعث ایجاد صفحات مرزدانه‌ای در مجاورت تقاطع سه‌گانه می‌شوند که موقتاً موازی با یکدیگر هستند. این فرآیند باعث تشدید لغزش مرزدانه‌ای از طریق تقاطع سه‌گانه می‌شود. سیر تکاملی ساختار عیوب عبارت است از (ز) شکل‌گیری و (ی) رشد ترک‌ها در محل تقاطع تقاطع سه‌گانه.

¹ Superplastic

تغییر شکل پلاستیک بوجود آمده از طریق مرزدانه‌ها باعث ایجاد تنش‌های غیریکنواخت در مجاورت مرزدانه‌ها شده و آنها را به مکانی مناسب برای تشکیل نانو ترک تبدیل می‌کند. به‌عنوان مثال لغزش مرزدانه‌ای منجر به شکل‌گیری نابجائی‌های تقاطع سه گانه می‌شود که تنش‌های موجود از طریق شکل‌گیری نانوترک‌ها در نزدیکی تقاطع‌های سه‌گانه در مرزدانه‌ها آزاد می‌شود [۶۴]. (شکل‌های ۳-ه و ۳-ی). مثال‌های بالا فعل و انفعال بین تغییر شکل پلاستیک و حالت‌های مختلف شکست در پوشش‌های نانوبلوری را نشان می‌دهد.

۳- نتیجه‌گیری

عیوب و سازوکارهای مختلف تغییر شکل در پوشش‌های نانوساختار سخت با توجه ویژه به خصوصیات ناشی از اثرات مقیاس نانو در این پوشش‌ها بررسی شد. بجهت اثرات ناشی از مقیاس نانو، سازوکارهای تغییر شکل پلاستیک در پوشش‌های نانوبلوری بسیار بیشتر از سازوکارهای تغییر شکل پلاستیک در مواد بلوری معمولی است. سازوکارهای تغییر شکل ناشی از مرزدانه‌ها از قبیل لغزش مرزدانه‌ای، تغییر شکل چرخشی، خزش کوبل و خزش نفوذی تقاطع سه تایی عامل اصلی شار پلاستیک در پوشش‌های نانوبلوری با اندازه دانه کوچک ($d < d_c = 30 \text{ nm}$) است. خزش نابجائی‌های شبکه‌ای در پوشش‌های نانوبلوری با اندازه دانه متوسط ($d > 30 \text{ nm}$) سازوکار غالب تغییر شکل است. لازم بذکر است که عملکرد این سازوکار بشدت به مرزدانه‌ها وابسته است که از یک طرف مانع حرکت نابجائی‌های شبکه می‌شوند و از طرف دیگر باعث خروج کامل یا جزئی نابجائی‌های شبکه می‌شوند. به‌علاوه مرزدانه‌ها و تقاطع‌های سه تایی آنها شامل عیوبی می‌باشند که در اثر اعمال تنش منجر به تولید نانوترک‌ها در پوشش‌های نانوبلوری می‌گردند.



شکل ۴- خروج نابجایی‌های شبکه از مرزدانه‌ها در پوشش‌های نانوبلوری. (الف) یک نابجایی شبکه‌ای کامل از تقاطع سه گانه مرزدانه‌ای خارج می‌شود. (ب) یک نابجایی شبکه‌ای ناقص از تقاطع سه‌گانه مرزدانه‌ای خارج می‌شود. عیوب توده‌ای (خط موج‌دار) در پشت مسیر حرکت آن شکل می‌گیرد. (ج) حرکت دوخطی‌های نابجایی مرزدانه‌ای همراه با خروج کامل نابجایی‌های شبکه به داخل دانه است. (د) حرکت دوخطی‌های نابجایی مرزدانه‌ای همراه با خروج نابجایی شبکه‌ای ناقص به داخل دانه است. عیوب توده‌ای (خط موج‌دار) در پشت مسیر حرکت آن شکل می‌گیرد.

۴- مراجع

- H. S. Nalwa (ed.), "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology", Vols.1-5, Academic press, San Diego, CA, 1999.
- G. M. Chow, I. A. Ovid ko, T. Takalakos (eds.), "Nanostructured Films and Coatings", NATO Sience Series, Kluwer, Dordrecht, 2000.
- M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos (eds), "Nanotechnology Research Directions", Kluwer, Dordrecht, 2000.
- T. Tsakalakos, I. A. Ovid ko, A. K. Vasudevan (eds), "Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures", NATO Sience Series, Kluwer, Dordrecht, 2003.
- C. C. Berndt, T. Fischer, I. A. Ovid ko, G. Scandan, T. Tsakalakos (eds), Vol 740, "Materials Research Society", Warrendale, PA, 2003.
- S. A. Barnett, A. madan, I. Kim, K. Martin, "Stability of nanometer-thick layers in hard coatings", MRS Bull, 28, 169-172, 2003.
- W. D. Munz, "Large scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering", MRS Bull, 28, 173-179, 2003.
- J. Patscheider, "Nanocomposite and coatings for wear protection", MRS Bull, 28, 180-183, 2003.
- S. Veprek, A. S. Argon, "Toward the understanding of mechanical properties of super and ultrahard nanocomposites", J. Vac. Sci. Technol. B 20, 650-664, 2002.
- A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, Ch. Eggs, D. S. Patil, S. Veprek, "The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super and ultra hard nanocomposites", Surf. Coat. Technol. 146-147, 183-188, 2001.
- I. A. Ovid ko, C. S. Pande, R. Krishnamoorthy, E. Lavernia, G. Scandan, "Mechanical properties of nanostructured materials and nanocomposites, MRS Symposium Proceedings, 791, Mater. Res. Soc., Warrendale, PA, 2004.
- S. Veprek, "Superhard and functional nanocomposites formed by self organization in comparison with hardening of

- coatings by energetic ion bombardment during their deposition", *Rev. Adv. mater. Sci.* 5, 6-17, **2003**.
13. A. Misra, H. Kung, J. D. Embury, "Preface to the viewpoint set on: Deformation and stability of nanoscale metallic multilayers", *Scr., Mater.* 50, 707-710, **2004**.
 14. F. Spaepen, D. Y. W. Yu, "A comparison of the strength of multilayers, thin films and nanocrystalline compacts", *Scr. Mater.* 50, 729-732, **2004**.
 15. N. Mara, A. Sergueeva, A. Misra, A. K. Mukherjee, "Structure and high temperature mechanical behavior relationship in nano-scaled multilayered materials", *Scr. Mater.* 50, 803-806, **2004**.
 16. L. H. Friedman, "Towards a full analytic treatment of the Hall-Petch behavior in multilayers: putting the pieces together", *Scr. Mater.* 50, 763-767, **2004**.
 17. R. A. Masumura, P. M. Hazzledine, C. S. Pande, "Yield stress of fined grained materials", *Acta Mater.* 46, 4527-4534, **1998**.
 18. H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Frakas, "Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals", *Phys. Rev. B*, 60, 22-25, **1999**.
 19. H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, "Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: A comparison between Cu and Ni", *Acta. Mater.* 47, 3117-3126, **1999**.
 20. H. S. Kim, Y. Estrin, M. B. Bush, "Plastic deformation behavior of fine-grained materials", *Acta. Mater.* 48, 493-504, **2000**.
 21. A. A. Fedorov, M. U. Gutkin, I. A. Ovid ko, "Triple junction diffusion and plastic flow in fine-grained materials", *Scr. Mater.* 47, 51-55, **2002**.
 22. M. Y. Gutkin, I. A. Ovid ko, C. S. Pande, "Theoretical models of plastic deformation processes in nanocrystalline materials", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2, 80-102, **2001**.
 23. M. Y. Gutkin, I. A. Ovid ko, "Plastic deformation in nanocrystalline materials", Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2004**.
 24. I. A. Ovid ko, "Materials science-deformation of nanostructures", *Sci.* 295, 2386, **2002**.
 25. M. Y. Gutkin, I. A. Ovid ko, N. V. Skiba, "Crossover from grainboundary sliding to rotationaldeformation in nanocrystalline materials", *Acta Mater.* 51, 4059-4071, **2003**.
 26. I. A. Ovid ko, "Deformation and diffusion modes in nanocrystalline materials", *Int. Mater. Rev.* 50, 65-82, **2005**.
 27. I. A. Ovid ko, "Superplasticity and ductility of superstrong nanomaterials", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10, 89-104, **2005**.
 28. C. C. Koch, "Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine-grained materials", *Scripta. Mater.* 49, 657-662, **2003**.
 29. K. S. Kumar, H. Van. Swygenhoven, S. Suresh, "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys", *Acta Mater.* 51, 5743-5774, **2003**.
 30. S. Cheng, J. A. Spencer, W. W. Milligan, "Strenght and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultra fine-grain metals", *Acta Mater.* 51, 4505-4518, **2003**.
 31. K. Sadananda, R. L. Holtz, "In nanostructured Films and Coatings", NATO science series, Kluwer, Dordrecht, **2000**.
۳۲. س. خمسه، "پوشش‌های نانو ساختار سخت: طراحی، تهیه و کاربردها" نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، شماره دوم، جلد سوم، ۴۷-۵۴، تابستان ۱۳۹۲.
33. J. D. Kunzt, G. D. Zhan, A. K. Mukherjee, "Nanocrystalline matrix ceramic composites for improved fracture toughness", *MRS Bull.* 29, 22-27, **2004**.
 34. F. A. Mohamed, Y. Li, "Creep and superplasticity in nanocrystalline materials: current understanding and future prospects", *Mater. Sci. Eng. A*, 298, 1-15, **2001**.
 35. K. A. Padmanabhan, "Mechanical properties of nanostructured materials", *Mater. Sci. Eng. A* 304, 200-205, **2001**.
 36. M. W. Chen, E. Ma, K. J. Hemker, H. W. Sheng, Y. M. wang, X. M. Cheng, "Deformation twinning in nanocrystalline Al", *Sci.* 300, 1275-1277, **2003**.
 37. X. Z. Liao, F. Zhou, E. Lavernia, S. G. Srinivasan, M. I. Baskes, D. W. He, Y. T. Zhu, "Deformation mechanisms in nanocrystalline Al: partial dislocations slip", *Appl. Phys. Lett.* 83, 632-634, **2003**.
 38. X. Z. Liao, F. Zhou, E. Lavernia, D. W. He, Y. T. Zhu, "Deformation twins in nanocrystalline Al", *Appl. Phys. Lett.* 83, 5062-5064, **2003**.
 39. X. Z. Liao, F. Zhou, S. G. Srinivasan, Y. T. Zhu, R. Z. Valiev, D. V. Gunderov, "Deformation twinning in nanocrystalline copper at room temperature and low strain rate", *Appl. Phys. Lett.* 84, 592-594, **2004**.
 40. A. Lasalmonie, J. L. Strudel, "Influence of grain-size on the mechanical behavior of some high strength materials", *J. Mater. Sci.* 21, 1837-1852, **1986**.
 41. J. C. M. Li, Y. T. Chou, "Role of dislocations in flow stress grain size relationships", *Metall. Trans.* 1, 1145, **1970**.
 42. A. G. Evans, J. P. Hirth, "Deformation of nanoscale cermets", *Scr. Metall.* 26, 1675-1680, **1992**.
 43. C. S. Pande, R. A. Masumura, R. W. Armstron, "Pile-up based Hall-Petch relation for nanoscale materials", *Nanostruct. Mater.* 2, 323-331, **1993**.
 44. A. A. Nazarov, A. F. Romanov, R. Z. Valiev, B. Baudelet, "The role of internal stresses in the deformation behavior of nanocrystals", *Strenght of Materials (Japan Institute of Metals, Japan)*, 877-879, **1994**.
 45. A. A. Nazarov, "On the pile-up model of the grain size yield stress relation for nanocrystals", *Scr. Mater.* 34, 697-701, **1996**.
 46. J. Lian, B. Baudelet, A. A. Nazarov, "Model for the prediction of the mechanical behavior of nanocrystalline materials", *Mater. Sci. Eng. A*, 172, 23-29, **1993**.
 47. K. Lu, M. L. Sui, "An explanation to the abnormal Hall-Petch relation in nanocrystalline materials", *Scr. Metall. Mater.* 28, 1465-1470, **1993**.
 48. R. W. Siegel, "Nanophase materials", *Encycl. Appl. Phys.*, Vol 11, VCH, Weinheim, Germany, **1994**.
 49. V. G. Grayznov, I. A. Polonsky, A. E. Romanov, L. I. Trusov, "Size effects of dislocation stability in nanocrystals", *Phys. Rev. B*, 44, 42-46, **1991**.
 50. R. W. Siegel, G. E. Fougere, "Mechanical properties of nanophase metals", *Nanostruct. Mater.* 6, (1-4), 205-216, **1995**.
 51. A. E. Romanov, "Continuum theory of defects in nanoscaled materials", *Nanostruct. Mater.* 6, 125-134, **1995**.
 52. J. Pilling, N. Ridle, "Superplasticity hn crystalline solids", *The institute of metals, London*, **1986**.
 53. M. G. Zelin, A. K. Mukherjee, "Geometrical aspects of superplastic flow", *Mater. Sci. Eng. A*, 208, 210-255, **1996**.
 54. A. P. Sutton, R. W. Balluffi, "Interfaces in crystalline materials", *Oxford Science publications, Oxford*, **1996**.
 55. H. Hahn, P. Mondal, K. A. Padmanabhan, "Plastic deformation of nanocrystalline materials", *Nanostruct. Mater.* 9, 603-606, **1997**.
 56. H. Hahn, K. A. Pamanabhan, "A model for the deformation of nanocrystalline materials", *Phil. Mag. B*, 76, 559-571, **1997**.
 57. M. Yu. Gutkin, I. A. Ovid ko, N. V. Skiba, "Strengthening mechanisms for high-strenght-rate superplasticity in nanocrystalline materials", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, L47-L50, **2003**.
 58. M. Yu. Gutkin, I. A. Ovid ko, N. V. Skiba, "Strenghtening and softening mechanisms innanocrystalline materials under superplastic deformation", *Acta. Mater.* 52, 1711-1720, **2004**.

59. A. A. Fedorov, M. YuGutkin, I. A. Ovid ko," Transformations of grain boundary dislocation pileups in nano and polycrystalline materials", *Acta. Mater.* 51, 887-898, **2003**.
60. M. Y. Gutkin, A. L. Kolesnikova, I. A. Ovid ko, N. V. Skiba, "Disclinations and rotational deformation in fine-grained materials", *Phil. Mag. Lett.* 82, 651-657, **2002**.
61. M. Yu. Gutkin, I. A. Ovid ko, "Disclinations and rotational deformation in nanocrystalline materials", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 4, 79-114, **2003**.
62. A. K. Mukherjee, "An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity", *Mater. Sci. Eng. A*, 322, 1-22, **2002**.
63. M. Murayama, J. M. Howe, H. Hidaka, S. Takaki, "Atomic level observation of disclination dipoles in mechanically milled nanocrystalline Fe", *Sci.* 295, 2433-2435, **2002**.
64. J. E. Carsley, W. W. Milligan, S. A. Hackney, E. C. Aifannitis, "Glasslike behavior in nanostructured Fe/Cu alloy", *Metall. Mater. Trans. A*, 26, 2479-2481, **1995**.
65. I. A. Ovid ko, A. G. Sheinerman, "Triple junction nanocracks in deformed nanocrystalline materials", *Acta Mater.* 52, 1201-1209, **2004**.