

АНСАМБЛИ ДЕФЕКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАГРУЖЕННЫХ МЕТАЛЛОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ИХ ОБРАТИМОЙ АГРЕГАЦИИ

Х. Г. Килиан*, В.И. Веттегрень**, В.Н. Светлов**

* Отдел Экспериментальной физики, Университет г. Ульм, D-89069 Ульм, Германия

** Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской Академии наук,
194021, г. Санкт-Петербург, Россия,

E-mail: Victor.Vettegren@pop.ioffe.rssi.ru

Изучена структура ансамблей нанодефектов, образующихся на поверхностях меди, золота и молибдена под нагрузкой. Свойства ансамблей описаны на основе модели обратимой агрегации. Распределение нанодефектов по размерам термодинамически определено максимальным значением "энтропии их смешения" с атомами кристаллической решетки. Из-за большого различия размеров атомов и дефектов энтропия достигает максимального значения при малой концентрации дефектов, в хорошем согласии с экспериментом. Приведенное распределение дефектов по размерам является универсальным. Даже в неравновесных условиях быстро устанавливается стационарное распределение дефектов на поверхностях нагруженных металлов.

Исследования при помощи сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показали, что на поверхности металлов (Cu, Au, Mo, Pd) под влиянием растягивающих напряжений [1,2] образуются дефекты с нанометровыми размерами (рис. 1).

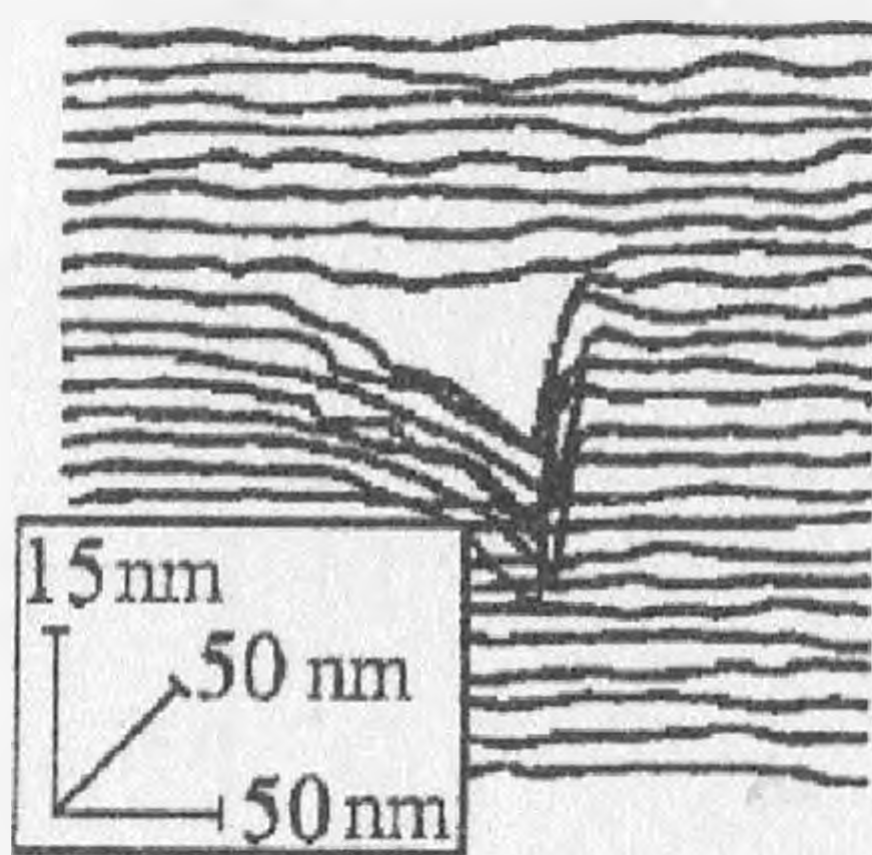


Рис. 1. Дефект на поверхности Au.

Они имеют форму призмы, стенки которой параллельны плоскостям скольжения [2]. Цель настоящей работы: описать распределение их по размерам на поверхностях Cu, Au и Mo, на основе обратимой агрегации дефектов [5]. Будет показано, что распределение имеет универсальный вид, отражающий оптимальность свойств ансамблей дефектов (принцип максимума энтропии [6,7]).

Размер дефекта измеряли в числе входящих в него атомов, y , а его энергию – как $y\Delta U_0$, где ΔU_0 – энергия, требуемая для изменения длины стенки дефекта на одно межатомное расстояние. В равновесии распределение дефектов по размерам описывается следующим выражением [3]:

$$n(y) = n_0 y^2 \exp(-\beta y \Delta U_0), \quad (1)$$

где $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$; k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура, n_0 – нормировочная постоянная. Время жизни различных атомных конфигураций на стенках дефектов на 3-4 порядка меньше времени их релаксации [1,2]. Непрерывно изменяющиеся конфигурации ансамбля дефектов могут быть описаны как флуктуации мультикомпонентной жидкости в нагруженной кристаллической решетке, стабилизируемые "энтропией смешения" [6-7]. В равновесии энтропия смешения максимальна. По этой причине предэкспоненциальный множитель в выражении (1) содержит y^2 [5].

Средний размер дефекта $\langle y \rangle$ равен [3]

$$\langle y \rangle = \frac{\int y^3 \exp(-\beta y \Delta U_0) dy}{\int y^2 \exp(-\beta y \Delta U_0) dy} = \frac{3k_B T}{\Delta U_0} \quad (2)$$

Из (1) следует, что приведенное распределение $n_{red}(\eta)$

$$n_{red}(\eta) = \frac{n(\eta)}{n_0 (\beta \Delta U_0)^2} = \eta^2 \exp(-\eta) \quad (3)$$

является универсальной функцией $\eta \equiv \frac{3y}{\langle y \rangle}$ [3].

Были рассчитаны приведенные распределения размеров дефектов на поверхностях Cu, Au и Mo при комнатной температуре. Величина нагрузки, приложенной к образцам от 350 до 800 МПа, а время ее приложения – от 16 до 403 ч. На рис.2 опытные распределения отложены в зависимости от $\eta = \frac{y}{\langle y_d \rangle}$. Максимум каждого из них смещен в одно и то же положение ($\langle y_d \rangle = 25$), а его величина n_{red} подогнана к значению ≈ 0.09 путем изменения параметра n_0 .

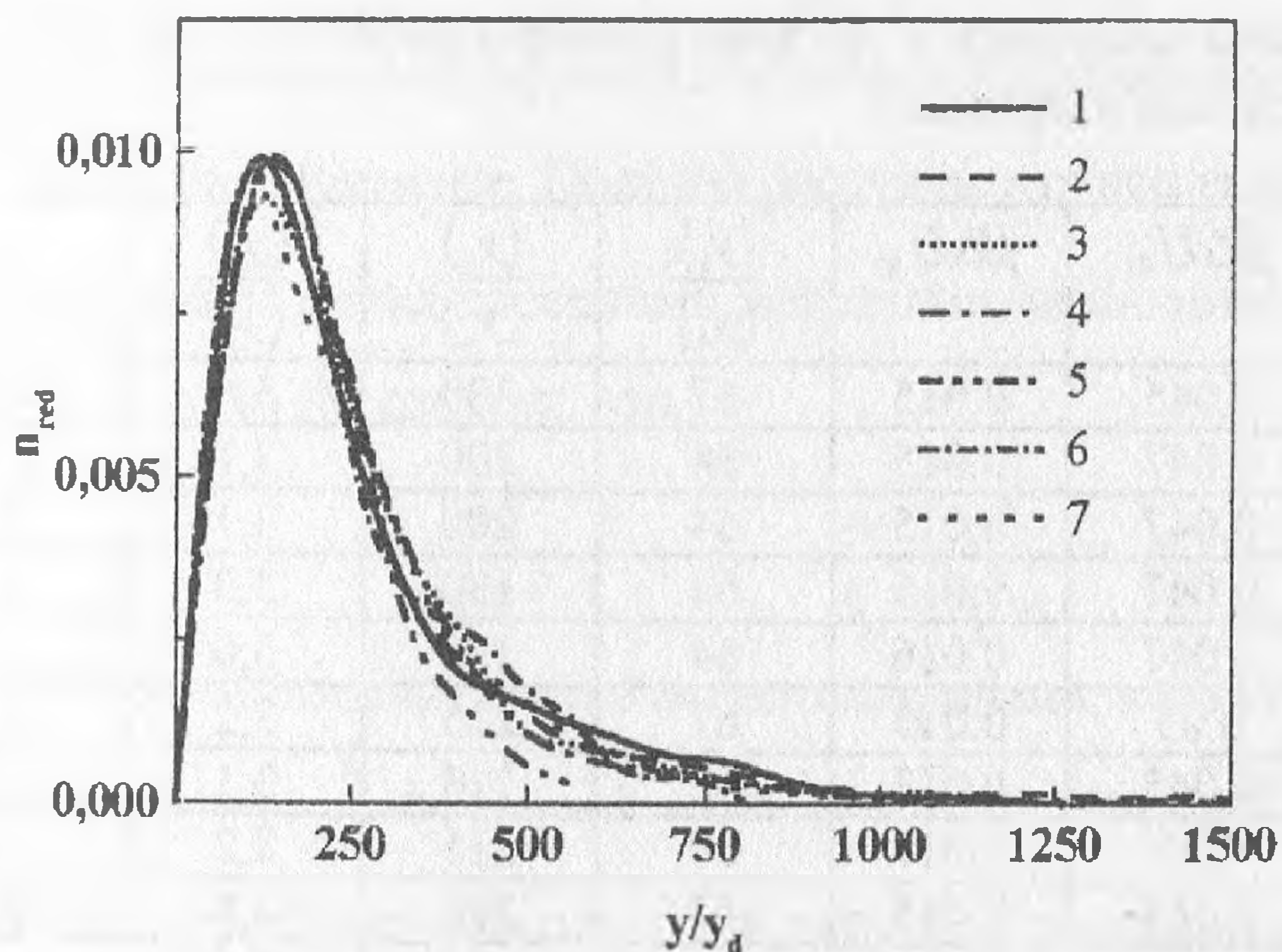


Рис. 2. Приведенные распределения дефектов на поверхностях металлов при различных нагрузках и временах ее действия, σ (МПа), t (с): 1 – Cu, 380, 16; 2 – Cu, 380, 45; 3 – Cu, 400, 117; 4 – Cu, 380, 403; 5 – Cu, 400, 21; Au, 320, 60; Mo, 800, 60.

Видно, что в пределах экспериментальной погрешности форма приведенных распределений одна и та же. Следовательно, симметрия, требуемая моделью обратимой агрегации, оправдывается на опыте. Даже в неравновесных условиях структура ансамблей дефектов, развивающихся на поверхностях нагруженных металлов, соответствует максимуму энтропии.

Оказалась, что для точного описания распределения часто необходимо использовать не одно, а сумму из двух или трех распределений (1) (рис.3):

$$n(y) = \sum_i n_{0i} y^2 \exp(-\beta y \Delta U_{0i}). \quad (4)$$

Для примера параметры $\beta \Delta U_{01}$ и $\beta \Delta U_{02}$ приведены в таблице. Из нее видно, что для исследованных металлов значения ΔU_{01} лежат в пределах $(0.045 - 0.088)k_B T$, а $\beta \Delta U_{02}$ – в пределах $(0.013 - 0.017)$. Малость этих параметров гарантирует, что ансамбли дефектов на поверхности нагруженных металлов могут формироваться и перестраиваться под действием термических флуктуаций.

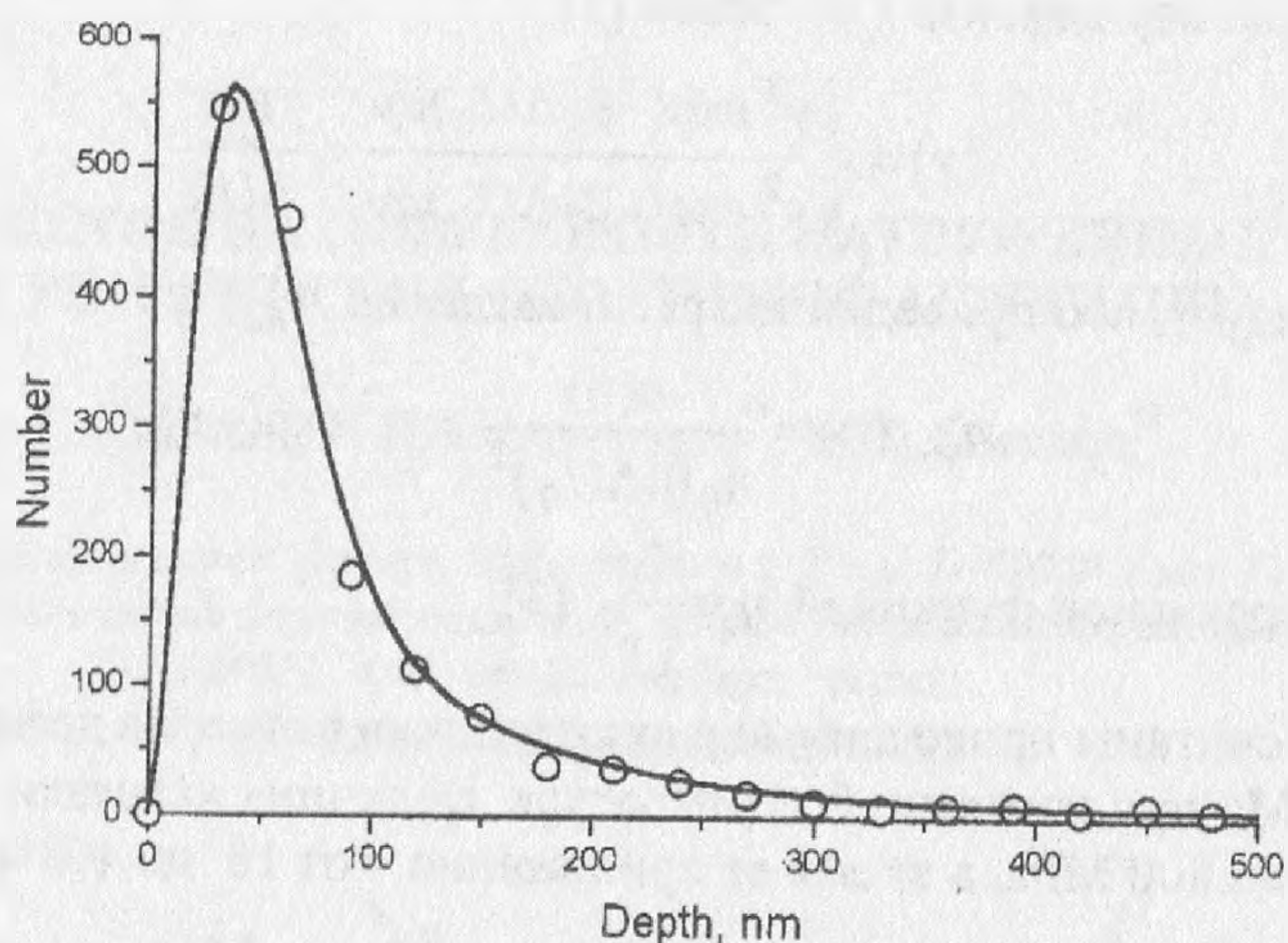


Рис. 3. Распределение дефектов на поверхности Си через 403 ч после приложения нагрузки 380 МПа. Сплошная кривая – расчет при помощи выражения (3) с использованием трех распределений (1).

Т а б л и ц а. Стандартные энергии агрегации и средние размеры дефектов, образовавшихся на поверхностях металлов под нагрузкой.

Ме- талл	σ , МПа	t, ч	$\beta\Delta U_{01}$	$\beta\Delta U_{02}$	$\frac{\langle y_1 \rangle}{\langle y_a \rangle}$	$\frac{\langle y_2 \rangle}{\langle y_a \rangle}$	$\frac{\langle y_2 \rangle}{\langle y_1 \rangle}$	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$
Cu	380	16	0.045	0.015	67	200	3,0	1.85
		45	0.047	0.015	64	200	3,1	1.85
		117	0.047	0.015	64	200	3,1	3.7
		187	0.047	0.015	64	190	3,0	3.7
		403	0.047	0.016	64	190	3,0	1
	420	21	0.05	0.015	67	215	3,2	3.7
		43	0.045	0.013	67	213	3,1	4,5
	400	144	0.05	0.017	60	215	3,2	1.1
		192	0.045	0.015	67	200	3,0	3.3
Au	350	60	0.06	0.016	50	130	2,7	1.85
		125	0.06	0.02	50	210	4,2	1.1
Mo	800	60	0.088	0.025	34	110	3,2	1

Кроме того, из таблицы видно, что отношение средних размеров дефектов и стандартных энергий их образования $\frac{\langle y_2 \rangle}{\langle y_1 \rangle} = \frac{\Delta U_{01}}{\Delta U_{02}} \approx 3$.

Если два последовательных ансамбля дефектов формируются независимо, то выражение для предэкспоненциального сомножителя в (1) в условиях равновесия должно иметь вид:

$$n_{0k} = \frac{(1-p_k)^3}{2}, \quad (5)$$

где $p_k \equiv \exp(-\beta\Delta U_k)$ и $k = 1, 2$. Так как $\frac{\Delta U_{01}}{\Delta U_{02}} \approx 3$, то в равновесии отношение предэкс-

попенсиальных сомножителей $\gamma_0 \equiv \frac{n_{02}}{n_{01}} = \frac{1}{27}$. Поэтому величина параметра $\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{27n_{01}}{n_{02}}$

характеризует иерархическое "расстояние" от равновесия. Значения $\frac{\gamma}{\gamma_0}$, приведенные в

таблице, показывают, что равновесие достигается не всегда и величина "расстояния от него" зависит от нагрузки и времени ее действия. Наблюдаемая на опыте равновесная форма распределений (соответствующая максимуму энтропии) устанавливается значительно быстрее, чем время записи топограмм (≈ 40 мин. [1]).

Если система дефектов оптимизирована, то должно выполняться условие насыщения [3]

$$\langle y_c \rangle \beta \Delta U_{ca} = 3 = \beta T \langle \Delta S_{ca} \rangle, \quad (6)$$

где ΔU_{ca} и ΔS_{ca} – энергия и энтропия агрегации дефектов. При $y_c \gg y_a$ это уравнение может быть переписано как [3]:

$$\Delta S = - \left(\ln \varphi_c + 1 - \frac{y_c}{\langle y_c \rangle} \right) \approx -k_B \ln x_c = 3. \quad (7)$$

Откуда получаем следующую величину относительной концентрации дефектов:

$$x_c \approx e^{-3} = 0.05. \quad (8)$$

Это значение согласуется с величиной концентрации ($x_{exp} = 0.05 \pm 0.003$), полученной на эксперименте. Полезно рассчитать отношение L/d_c , где L – среднее расстояние между двумя соседними дефектами, имеющими средний размер d_c . Так как $d_c/L \approx x_c$, то из (8) следует, что

$$\frac{L}{d_c} = \frac{1}{\sqrt[3]{x_c}} \approx e. \quad (10)$$

Расчеты показали, что в моменты времени, когда концентрация дефектов близка к максимальной, $\frac{L}{d_c} = 2.6 \div 2.8$. Этот результат находится в хорошем согласии с утверждением, что структура ансамблей дефектов термодинамически оптимизирована. Замечательно, что такое же отношение $L/d_c \approx e$ было установлено для трещин в различных твердых телах перед их разрушением [4]. По-видимому, в этих условиях структура ансамблей трещин также термодинамически оптимизирована.

Работа выполнена при поддержке Volkswagen-Stiftung, грант № 1/72 638

Список литературы

1. Веттегрень В.И., Гиляров В.Л., Рахимов С.Ш., Светлов В.Н. Механизм образования нанодефектов на поверхности нагруженных металлов. // ФТТ, 1998, Т.40, № 4, С.668-671
2. Веттегрень В.И., Рахимов С.Ш., Светлов В.Н. Кинетика образования нанодефектов на поверхностях нагруженных металлов. // Неорг. мат. 1999, Т.35, № 6, С. 756-758.
3. H.G. Kilian, R. Metzler, B. Zink. Aggregate model of liquids. // J. Chem. Phys. 1997, Vol.107, No. 12, 8697- 8705..
4. V.S. Kuksenko, V.S. Ryskin, V.I. Betehtin, A.I. Slutsker. Nucleation of submicroscopic cracks in stressed polymers. // Intern. J. Fracture Mech. 1975, Vol. 11, No.4, 829-840.