

УДК 539.21

АТОМНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ПО НЕСОРАЗМЕРНЫМ МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫМ ГРАНИЦАМ

Кульков В.Г.

*Филиал национального исследовательского университета «МЭИ», Волжский,
e-mail: vikulkov@yandex.ru*

Рассматривается строение границ зерен, образующих несообразные структуры в атомном масштабе. Основным параметром, позволяющим описывать различные перестройки атомных конфигураций, является дистанция или параметр несоответствия. Внешнее напряжение приводит к появлению конкурирующих состояний атомов с двумя энергетическими ямами. Механизм межкристаллитного проскальзывания состоит в перескоках приграничных атомов между такими состояниями. Для разных типов границ приводятся зависимости скорости проскальзывания от напряжения. Объясняются причины появления различных нелинейностей в таких зависимостях. Исследуется роль примесных атомов в релаксационных процессах на границах зерен. Сдвиговое напряжение приводит к межзеренному проскальзыванию и изменению концентрации атомов примеси на границе. На основе развития модели несообразных межкристаллитных границ можно описывать механизмы различных релаксационных процессов. Это такие процессы как миграция границ и зернограничное внутреннее трение.

Ключевые слова: межзеренная граница, несообразная структура, межзеренное проскальзывание

ATOMIC MECHANISMS SLIDING ALONG THE INCOMMENSURATE GRAIN BOUNDARIES

Kulkov V.G.

*Branch of the «National Research University «Moscow power engineering institute», Volzhskiy,
e-mail: vikulkov@yandex.ru*

We consider the structure of the grain boundaries, forming an incommensurate structure on the atomic scale. The main parameter that allows to describe the various restructuring atomic configurations is the distance, or misfit parameter. Shear stress leads to the appearance of competing states of atoms with two energy wells. Intergranular sliding mechanism consists in hopping the border atoms between such states. For different boundaries types are dependence the rate of sliding from shear stress value. It explains the causes of the various non-linearities in such dependencies. We investigate the role of impurity atoms in the grain boundaries relaxation processes. The shear stress leads to intergranular slip and change the concentration of impurity atoms at the interface. Development of the incommensurate grain boundaries model can be used to describe the various relaxation processes mechanisms. It processes such as the grain boundary migration and internal friction.

Keywords: grain boundary, incommensurate structure, intergranular slip

Несообразными являются такие межкристаллитные границы, в области которых основные геометрические элементы, такие как атомные ряды, плоскости или их следы, образуют несообразную структуру. Последнее подразумевает, что отношение расстояний между выбранными характерными элементами сопрягающихся кристаллитов является иррациональным числом. Примером может служить граница наклона в простой кубической решетке с сопряжением плоскостей (100) и (110), так что направление [001] в решетках совпадает. Отношение периодов идентичности между параллельными атомными рядами в границе составляет $\sqrt{2}$. Несообразность имеет место в одном направлении в границе. Кроме того, несообразные структуры могут возникать в двух или трех измерениях.

Основным параметром, характеризующим атомные конфигурации, здесь является т.н. дистанция (параметр несоответствия) [1], указывающая на взаимное расположение элементарных структурных единиц

в ближайших атомных конфигурациях, взятых из разных решеток. Дистанция определяется нерелаксированной структурой сопрягаемых приграничных атомных плоскостей (или областей). Именно такая величина определяет дальнейшие смещения приграничных атомов в процессе релаксации структуры. Ею детально можно описывать все взаимные атомные перестройки, происходящие в границах при различных релаксационных процессах [2].

Целью настоящей работы является описание механизмов такого релаксационного процесса как межкристаллитное проскальзывание под действием приложенных вдоль границы касательных напряжений.

Описание моделей перестройки структуры границ

Рассмотрим границу, образованную контактом плотноупакованных кристаллографических плоскостей соседних зерен. Для определенности считаем, что граница образована плоскостями (100) ОЦК ре-

шетки, взаимно развёрнутыми на специальный угол γ вокруг оси, нормальной к границе. Будем считать, что граничные атомы каждой из решёток находятся в потенциальном поле, образованном граничными атомами соседней решётки. Каждый такой рельеф до сопряжения зёрен имеет симметрию плоской квадратной решётки и минимумы в центрах квадратов. Введём одинаковым образом в каждой такой ячейке рельефа систему координат и обозначим через ρ радиус-вектор вдоль границы попадающего в ячейку атома другой решётки прежде, чем ее структура релаксирует. Как сказано выше, эту величину будем называть дистанцией указанного атома. Можно рассматривать одну т.н. приведенную ячейку, в которой расположены точки, соответствующие граничным атомам сопряженной решетки. Характерным для несоизмерных структур является равномерное распределение дистанций по площади приведенной ячейки. Атомы, попадая в область внутри ячейки, будут смещаться под действием сил взаимодействия с атомами своей решётки и потенциального поля ячейки. При этом для атомов с дистанциями, близкими к границам ячейки, будут наблюдаться двухъямные энергетические конфигурации с более глубокой ямой в своей ячейке и менее глубокой в соседней [2].

Сдвиговое напряжение σ , действующее в плоскости границы, приводит к тому, что часть атомов будет перескакивать из своих ям в соседние. Условием перескока атомов является уменьшение их энергии после скачка $\Delta E \leq 0$.

Обозначим через $f_{ij}(\rho)$ функцию распределения атомов по ямам, численно равную вероятности того, что атом находится в своей яме, то есть, перескок еще не произошёл. Можно рассматривать $f_{ij}(\rho)$ отдельно для каждой из четырёх ориентаций границ квадратных ячеек (по две на каждую решётку). Полагая в стационарном режиме скольжения $f_{ij}(\rho, t) = f_{ij}(\rho_0 + vt)$ и вводя для каждой стороны ячейки координаты x и Y_{ij} так, что ось x направлена вдоль скорости v , а Y_{ij} – вдоль стороны соответствующей ячейки, запишем релаксационное уравнение

$$\frac{df_{ij}}{dt} + \frac{f_{ij}}{\tau_{ij}} = \frac{df_{ij}}{dx} v + \frac{f_{ij}}{\tau_{ij}} = 0, \quad (1)$$

где τ_{ij} – время релаксации.

На основе решения этого уравнения [3] можно получить выражение для величины скорости проскальзывания

$$v = \frac{\chi S_0^4}{\pi \tau_0 kT} \left(\int_{-d/2}^{d/2} F(y)^{-1/2} dy \right)^{-2} \sigma^2, \quad (2)$$

$$\chi = \left(\sum_{i,j=1}^2 \frac{\cos^{5/2} \beta_{ij}}{\cos \alpha_{ij}} \right)^{-2}.$$

Здесь S_0 – площадь одной ячейки, d – ее сторона, τ_0 – период колебаний атомов, F – функция, определяющая вероятность перескоков атомов в зависимости от их положения в ячейке, α_{ij} и β_{ij} – углы между направлениями напряжения, скорости и сторонами ячеек, kT – фактор Больцмана. Направление проскальзывания в общем случае произвольной разориентации кристаллитов и направления действия сдвигающей силы не совпадает с последним.

Довольно распространенным типом межзеренных границ, имеющих отношение к обсуждаемому виду, являются границы, образованные сопряжением плотноупакованной кристаллографической плоскости с атомно рыхлой поверхностью некристаллографического типа. Участки такого рода границ могут образоваться в процессе фасетирования высокоугловой границы общего типа [4, 5], поскольку стремление к плотной упаковке атомов на граничной поверхности кристаллита понижает полную энергию границы. Некристаллографические плоскости имеют среди индексов Миллера один или два иррациональных индекса, что и является причиной образования несоизмерной структуры. Можно считать, что атомы рыхлой поверхности находятся в потенциальном рельефе плотноупакованной поверхности. Смещение кристаллита приводит к попаданию атомов за пределы этой поверхности в область повышенной энергии. Подстройка структуры происходит путем диффузионного удаления таких атомов в различного рода стоки. Учитывая наличие значительного свободного объема в границе, можно принять, что главными стоками являются структурные граничные вакансии. Вводится понятие приведенного источника подобно тому, как вводилась выше приведенная ячейка. Диффузионная задача может рассматриваться с точки зрения вакансий, их источников и стоков. Решая двумерную диффузионную задачу $\nabla^2 C_b(r) = 0$ с граничными условиями, выражающими связь избыточной по сравнению с равновесной концентрации вакансий $C_b(r)$ в границе с изменением локального значения химического потенциала

$$C_b(r_0) = \frac{C_{ob}A}{kT}, \quad C_b(R) = 0,$$

находим поток из источника

$$j = 2\pi\delta D_b C_{ob} A \left(kT \ln \frac{R}{r_0} \right)^{-1}.$$

Здесь D_b – зернограничный коэффициент диффузии вакансий, δ – диффузионная ширина границы, $r_0 = \sqrt{S_0}$ – размер приведенной ячейки, $R = (4\delta C_{ob})^{-1/2}$ – среднее расстояние в границе между источниками и стоками; C_{ob} – равновесная концентрация вакансий в границе, A – работа, совершенная внешним напряжением в расчете на один переместившийся атом. На основе решения диффузионной задачи получаем выражение для скорости проскальзывания [6]:

$$v = \frac{4\pi D_b C_{ob} \delta^2}{GBkT \ln(R_0/r)} \sigma^2. \quad (3)$$

Здесь G – эффективный модуль сдвига границы, а коэффициент B определяет связь скорости с количеством мигрирующих атомов в единицу времени.

Интересен один частный случай строения границы, когда она образована контактом поверхностей с параллельными плотноупакованными атомными рядами, так что только один из индексов Миллера рыхлой поверхности является иррациональным. В этом случае источники вакансий в границе являются линейными, а диффузионная задача – одномерной. Проводя аналогичные рассуждения, можно получить выражение для скорости проскальзывания в этом случае:

$$v = \frac{2D_b C_{ob} \delta^2 a}{GBkT (R - r_0)} \sigma^2, \quad (4)$$

где $S_0 = a^2$. Число диффундирующих атомов пропорционально напряжению, однако в случае достаточно больших величин напряжения это число перестает зависеть от него. Достигается режим насыщения по числу активных атомов [6], что приводит к линейной связи скорости проскальзывания с напряжением.

$$v = \frac{16\pi a^5 \delta D_b C_{ob}}{f_m kT \ln\left(\frac{a}{f_m}\right)} \sigma. \quad (5)$$

Менее рыхлая граница имеет меньшее количество структурных вакансий. В этом случае стоками атомов являются индуди-

рованные стоки с пониженной атомной плотностью, создающиеся упругим смещением одного зерна относительно другого. Для двумерной диффузии атомов в границе вместо (3) получаем [6]:

$$v = \frac{4\pi D_b C_{ob} \delta^2}{GBkT \ln\left(\frac{G}{2BS_0\delta\sigma_t}\right)} \sigma^2, \quad (6)$$

а для границы с параллельными атомными рядами

$$v = \frac{2D_b \delta^3 a^2 C_{ob}}{G^2 kT} \sigma^3. \quad (7)$$

Величина, обратная показателю степени при напряжении, называется показателем скоростной чувствительности. Его значения зависят от типа границ и степени их чистоты.

Влияние примесей на процессы пластической деформации в поликристаллических материалах может быть весьма значительным. Модель проскальзывания по межзеренным границам, развитая выше, позволяет провести количественное рассмотрение вопроса [7]. Вернемся к рассмотрению границ, образованных сопряжением плотноупакованных плоскостей. Примесные атомы располагаются в случайно образованных пустотах границы достаточных размеров. Атом примеси, попадая в некоторую яму, исключает возможность попадания в неё другого атома, т. е. числа заполнения ям принимают значения 0 и 1. В этих условиях для вероятности заполнения ям справедливо выражение Ферми-Дирака:

$$f_0(E) = \left(\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1 \right)^{-1}.$$

где E – энергия атома в яме; μ – химический потенциал примеси.

По мере проскальзывания атомы примеси, находящиеся в ямах, превращаются в своеобразные стопоры, препятствующие смещению зёрен в местах их расположения. По истечении некоторого времени τ атом примеси покидает яму, диффузионно удаляясь на некоторое расстояние вдоль границы и устраняя тем самым существовавший стопор. Характер проскальзывания будет определяться соотношением между временем диффузионного перемещения примесных атомов и временем перескоков через барьеры собственных приграничных атомов зёрен. Если первая величина намного меньше второй, то процесс проскальзывания будет происходить аналогично рассмотренному в начале. При этом атомы примеси практи-

чески не будут оказывать влияния на величину скорости. В противоположном случае атомы основного вещества будут перескакивать быстрее, так что можно считать, что скорость проскальзывания определяется диффузионными характеристиками атомов примеси.

Детальное рассмотрение вопроса [7] приводит к выражению

$$v = \frac{2\pi D'_b kT}{\chi^2 S_0^2 n'_b} \sigma. \quad (8)$$

Здесь n'_b определяется как количество атомов примеси на единице площади границы, D'_b – коэффициент примесной граничной диффузии, χ – коэффициент зависимости энергии примесного атома от дистанции.

Наличие напряжения на границе приводит к упругому сдвигу зерен, на который накладывается процесс проскальзывания. Энергия примесных атомов при этом повышается, и они частично уходят в объем [8]. Концентрация примеси на границе уменьшается по экспоненциальному закону

$$n'_b = n'_b(0) \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2\chi n'^2 kT}\right). \quad (9)$$

Учитывая (8), можно считать, что зависимость от скорости имеет аналогичный вид с другим коэффициентом в экспоненте.

Рассмотренные в настоящей работе механизмы проскальзывания относятся к плоской границе в мезоскопическом масштабе. Большинство же реальных границ зерен в поликристаллах не является таковой, а состоят из сегментов с различной ориентацией. Примером может служить класс т.н. фасетированных границ. Эти границы неизбежно имеют нормальные компоненты напряжений. Поэтому механизм проскальзывания по ним имеет диффузионную природу [9] и связан с перераспределением вещества между различно ориентированными фасетками.

Заключение

В рассматриваемых случаях чистых границ контролирующей механизм скольжения заключается в локальном повышении энергии конфигураций из отдельных атомов или их рядов и последующей их диффузионной релаксации. В области малых внешних напряжений $\sigma a^3 / kT \ll 1$ число таких конфигураций и их энергия пропорциональны величине напряжения. Скорость же скольжения пропорциональна произведению этих величин, что приводит к пара-

болической зависимости ее от напряжения в выражениях (2)–(4), (6). В области напряжений с насыщением количества мигрирующих атомов или в примесных границах один из факторов отпадает, поэтому зависимость скорости от напряжения становится линейной согласно (5) и (8). Другие зависимости могут быть связаны с иной геометрией диффузионного поля атомов или вакансий, как это имеет место в (7). Любые нелинейности зависимости $v(\sigma)$ проявляются в отличии параметров пика внутреннего трения от дебаевского [10], поскольку основным механизмом зернограничного внутреннего трения является межкристаллитное скольжение.

Развитие несоразмерной модели строения межкристаллитных границ оказалась весьма плодотворной для описания и других зернограничных релаксационных процессов, например, миграции границ [11–13].

Список литературы

1. Даринский, Б.М., Муштенко, С.В., Сайко, Д.С. Несоразмерные межкристаллитные границы. 3. Точечные дефекты // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2000. – Т. 2, № 4. – С. 333–338.
2. Кульков В.Г. Релаксационные процессы на границах зерен в металлах: монография. – Волжский: Филиал МЭИ в г. Волжском, 2015. – 162 с.
3. Даринский Б.М., Кульков В.Г. Межкристаллитное скольжение вдоль границ, образованных плотноупакованными плоскостями // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1993. – № 5. – С. 153–156.
4. Кульков В.Г. Кинетика фасетирования несоразмерной межкристаллитной границы наклона // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 892–896.
5. Кульков В.Г. Кинетика двумерного фасетирования межкристаллитных границ // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 11. – С. 1405–1408.
6. Кульков В.Г. Межзеренное проскальзывание по границе, сопрягающей плотноупакованную и некристаллографическую плоскости // Вестник МЭИ. – 2005. – № 5. – С. 96–100.
7. Даринский Б.М., Кульков В.Г. Межкристаллитное скольжение вдоль границ, содержащих примеси // Письма в Журнал технической физики. – 1992. – Т. 18, № 2. – С. 65–68.
8. Даринский Б.М., Кульков В.Г., Шаршаков И.М. Влияние межзеренного проскальзывания на концентрацию примеси в границе // Известия АН. Сер. физическая. – 1993. – Т. 57, № 1. – С. 129–130.
9. Кульков В.Г. Межкристаллитное проскальзывание вдоль фасетированных границ зерен // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 11. – С. 108–112.
10. Кульков В.Г. Внутреннее трение на границах зерен с нелинейной вязкостью // Металлы. – 2005. – № 4. – С. 69–73.
11. Кульков А.С., Поляков А.С. Атомный механизм миграции несоразмерной границы наклона // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 11. – С. 42–47.
12. Кульков А.С., Поляков А.С. Миграция несоразмерной межзеренной границы общего типа // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – №1. – С. 11–16.
13. Кульков А.С., Поляков А.С. Изменение концентрации вакансий в мигрирующей границе зерна // Металлы. – 2009. – № 6. – С. 105–109.