01,07

О влиянии электрического потенциала на пластическую деформацию проводников

© Ю.А. Хон, П.П. Каминский, Л.Б. Зуев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

E-mail: khon@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2012 г.)

Исследовано влияние электрического потенциала на скорость ползучести металлических проводников. Выяснены факторы, приводящие к изменению скорости ползучести. Показано, что электрическое поле, локализованное в двойном слое на поверхности заряженного проводника, приводит к понижению потенциального барьера, разделяющего упруго и неупруго деформированные состояния.

Работа выполнена по проекту III.23.1.2 Программы фундаментальных исследований СО РАН.

1. Введение

Известно, что от состояния поверхности зависит ход многих практически важных процессов, таких как начало перехода к пластической деформации, зарождение и накопление микротрещин при различных условиях деформации и др. В металлических системах состояние поверхности легко менять за счет изменения величины и знака электрического потенциала. Установлено, что в области упругой деформации электрический потенциал меняет поверхностное натяжение [1]. В работах [2-5] показано, что электрический потенциал, создаваемый стабилизированным источником тока, увеличивает скорость ползучести алюминия. При возрастании потенциала до 1 V скорость ползучести увеличивается на 70%. Свыше 1V скорость ползучести остается такой же. Знак заряда на поверхности никакой роли не играет. Микротвердость в электрическом поле возрастает примерно на 10% [6]. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что наблюдаемые эффекты проявляются при значениях электрического потенциала всего $\sim 1 \, \text{V}$, а дальнейший рост этой величины уже не меняет существенно механические характеристики металлов. В то же время эффект достаточно устойчив, отчетливо проявляется для многих металлов и сплавов и может быть выделен на фоне других эффектов, сопровождающих пластическое течение [5,6].

В области упругой деформации задача о связи поверхностного натяжения и электрического потенциала решена в [1]. Физическая природа влияния постоянного электрического потенциала на скорость ползучести во многом остается невыясненной. Характерные времена насыщения эффекта порядка 10 min указывают на диффузионный характер изменений внутренней структуры. В то же время локализация электрического поля на поверхности исключает его непосредственное влияние на дислокации. Возникает вопрос о механизме и описании влияния постоянного электрического поля на изменения внутренней структуры при пластической деформации образца. Решению данной задачи и посвящена настоящая работа. При этом основное внимание уделено качественной картине явления.

2. Модель деформируемой среды в электрическом поле

Рассмотрим образец, деформируемый в условиях ползучести одноосным растяжением вдоль оси х при температуре Т. Образец соединен с источником тока с постоянным потенциалом φ . Энергия электрического поля, связанная с заряженным проводником, $W = C \phi^2/2$, где *С* — электрическая емкость проводника. Для выяснения качественной картины явления проведем некоторые простые оценки. Для оценки величины W используем формулу для емкости цилиндрического конденсатора. В системе СИ $C = \varepsilon_0 S/[r_0 \ln R/r_0]$, где r_0 — радиус внутренней обкладки, равный среднему радиусу проводника, *R* — радиус внешней обкладки, роль которой играет окружающая образец среда, $\varepsilon_0 \approx 10^{-11}$ F/m — диэлектрическая проницаемость вакуума, *S* — площадь поверхности образца. Для оценок примем $r_0 \approx 1$ сm, $R \approx 10$ сm, $S \approx 10 \, {
m cm}^2$. Тогда при $\ln R/r_0 \approx 1$ получаем $W \approx 10^{-12} \, {
m J}$. Считая, что на 1 сm² приходится $N \approx 10^{15}$ атомов, получаем, что в расчете на один атом поверхности полная энергия заряженного проводника возрастает на величину $W_1 \approx 10^{-9} \, \mathrm{eV}$ /atom. Для сравнения на пределе упругой деформации $e \approx 10^{-3}$ упругая энергия E_e составляет величину порядка $E_e \approx 10^{-6} \, \mathrm{eV}$ /atom. Поскольку $W_1 \ll E_e$, а в реальности наблюдаемого явления сомнений не возникает, закономерно поставить вопрос о действительном механизме влияния электрического заряда. Здесь следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Все эксперименты с заряженными проводниками проводятся в воздушной атмосфере, в которой всегда присутствуют пары воды. Молекулы воды адсорбируются на поверхности проводника, образуя двойной слой толщиной $d \approx 10^{-6}$ сm. Электрическое поле локализуется внутри двойного слоя. Тогда емкость такого проводника становится равной $C = \varepsilon_0 S/d$, а $W_1 \approx 10^{-3} \, {\rm eV}$ /atom. При этом $W_1 \gg E_e$. В условиях, когда электрический заряд приводит к кардинальному изменению граничных условий, инициируются дополнительные механизмы изменения внутренней структуры, которые приводят к релаксации среды к новому состоянию равновесия. Другими словами, электрическое поле является дестабилизирующим фактором, а изменения внутренней структуры (пластическая деформация) стабилизируют систему. Одним из таких механизмов деформации может быть поверхностная диффузия атомов. Заметим, что, характерные времена процессов свидетельствуют в пользу такого механизма. Вопрос о насыщении эффекта при потенциале свыше 1 V находит простое объяснение. Дело в том, что в двойном слое напряженность электрического поля $E = \varphi/d \approx 10^8 \, \mathrm{V/m}$ чрезвычайно высока. Наличие тока утечки ограничивает эффект.

Из приведенных оценок следует, что устранение двойного слоя на поверхности образца должно привести к тому, что наличие заряда на поверхности не будет оказывать существенного влияния на механические свойства материала. По сути дела этот вывод является критерием правильности модели явления.

Для перехода к количественному описанию явления обратим внимание на следующее обстоятельство. В заряженном металлическом проводнике электрическое поле локализовано на его поверхности. Поэтому использование подходов, в которых в качестве переменных, описывающих состояние системы, используются плотности дефектов, встречает определенные трудности. В этой ситуации предпочтительным представляется метод фазового поля (см. работу [7] и ссылки в ней), в котором протекающие в системе структурные изменения описываются параметрами порядка. Существуют различные способы введения параметров порядка. В рассматриваемой задаче в качестве параметра порядка удобно выбрать атомную функцию плотности [8], которая дает возможность изучать изменения внутренней структуры на атомных масштабах при диффузионных временах. При этом эволюция атомной функции плотности определяется уравнением Гинзбурга-Ландау. Другими словами, изменение внутренней структуры определяется уменьшением свободной энергии всей системы. К сожалению, решение получающегося уравнения эволюции для атомной функции плотности возможно только численными методами и притом для сравнительно малого числа атомов (порядка 10⁶ или несколько больше). Для того чтобы обойти эти трудности, воспользуемся теорией возмущений.

Пусть в исходном недеформированном состоянии распределение атомов в однокомпонентной системе характеризуется непрерывной функцией $\rho_0 = \rho_0(\mathbf{r}_0)$, где \mathbf{r}_0 — координаты атомов. Усреднение координат атомов проводится при временах, значительно превышающих

период колебаний. При этом координаты атомов в объеме образца могут не соответствовать координатам узлов кристаллической решетки, как это имеет место, например, в аморфных системах. Функции ρ_0 соответствует минимум плотности свободной энергии f_0 . При $e_{ij} < e_{ij}^c$ $(e_{ij}^c - предел упругой деформации)$ атомы смещаются на величину **u**, их координаты становятся равными $\mathbf{r}_e = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}$. Функции плотности атомов $\rho_e = \rho_e(\mathbf{r}_e)$ отвечает плотность свободной энергии

$$f_{e} = f_{0} + \mu e_{ij} e_{ij} + \frac{\lambda}{2} e_{kk}^{2}, \qquad (1)$$

где $\mu > 0$, $\lambda > 0$ — коэффициенты Ламе, по дважды повторяющимся индексам проводится суммирование, f_0 свободная энергия недеформированного кристалла. Свободная энергия системы возрастает пропорционально квадрату деформации. При $e_{ij} > e_{ij}^c$ состояние, характеризуемое функцией распределения ρ_e , становится неустойчивым относительно неупругих смещений атомов s. Положение атома становится равным $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e + \mathbf{s}$. Это означает, что имеется мода неупругих смещений атомов с волновым вектором $q_0 = 2\pi/\lambda_0$, скорость роста которой равна нулю при $e_{ij} = e_{ij}^c$. При $e_{ij} < e_{ij}^c$ все моды затухают. При $0 < e_{ij}/e_{ij}^c - 1 \ll 1$ неустойчивые моды с волновым вектором k, близким к q_0 , нарастают.

Функцию плотности атомов $\rho_{in}(\mathbf{r})$ вблизи порога неустойчивости упруго деформированного состояния в одномодальном приближении можно представить в виде

$$\rho_{\rm in}(r) = \rho_e(r_e) + \frac{1}{2} \left(A(r) e^{ik_c r} + A^*(r) e^{-ik_c r} \right), \quad (2)$$

где A — комплексная амплитуда (или параметр порядка) — представляет огибающую кривую неупругих смещений атомов [9]. Звездочка здесь и далее означает комплексное сопряжение. В общем случае изменение атомной функции плотности может описываться несколькими волновыми векторами и в этом случае содержать дополнительные члены в разложении (2). Дальнейшее рассмотрение ограничено одним параметром порядка.

Величина неупругой деформации

$$\varepsilon_{ij} = P_{ij}AA^*, \tag{3}$$

где P_{ij} — параметр, определяемый механизмом неупругой деформации. Функционал плотности свободной энергии f системы в электрическом поле с потенциалом φ с точностью до постоянного слагаемого запишем в виде

$$f = f_e(e_{ij}) + f_1(A) + f_2(A, e_{ij}) + f_3(\varphi).$$
(4)

Здесь первое слагаемое в правой части определяется формулой (1), f_1 — вклад неупругих смещений атомов, f_2 учитывает взаимосвязь упругих и неупругих смещений, f_3 — вклад электрического поля. Для f_1

используем разложение в ряд по степеням комплексного параметра порядка и его градиента

$$f_1 = \alpha |A|^2 - \beta |A|^2 (A + A^*) + \frac{\gamma}{2} |A|^4 + \frac{\lambda}{2} |\nabla A|^2.$$
 (5)

Здесь α , $\beta \ge 0$, $\gamma > 0$, $\lambda > 0$ — действительные коэффициенты разложения. Второе слагаемое в правой части (5) учитывает бистабильность деформированной среды. Слагаемое f_2 представим в виде

$$f_2 = -\theta e_{ij}^2 A^* A, \tag{6}$$

где θ — константа связи. Знак "минус" в правой части (6) означает, что независимо от условий деформирования (сжатие, растяжение и т.д.) свободная энергия системы при структурном превращении понижается. Последнее слагаемое в (4) представляет вклад электрического поля

$$f_3 = C \frac{\varphi^2}{2}.\tag{7}$$

Здесь *С* — электрическая емкость образца, зависящая от *А*. После замены

$$a = -\alpha/\gamma + c, \quad c = \theta e_{ij}^2/\gamma, \quad b = 3\beta/\gamma,$$
$$x \to (\lambda/\gamma)^{1/2}x, \quad y \to (\lambda/\gamma)^{1/2}y \tag{8}$$

сумма $\Delta f = f_1 + f_2$ принимает вид

$$\Delta f/\gamma = -a|A|^2 - \frac{b}{3}|A|^2(A+A^*) + \frac{1}{2}|A|^4 + \frac{1}{2}|\nabla A|^2.$$
(9)

Дифференцирование (4) по e_{ii} дает напряжения

$$s_{ij} = 2\mu e_{ij} + \lambda e_{kk} \delta_{ij} - 2\theta e_{ij} |A|^2.$$
 (10)

Градиент напряжений в соответствии с уравнением баланса импульса определяет компоненты скорости v_i смещений точек среды

$$d_0 \frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial s_{ij}}{\partial x_j}.$$
 (11)

Здесь d_0 — плотность среды, t — время. Варьирование функционала свободной энергии $F = \int_U \Delta f \, dV$, где V —

объем всей системы (образец + двойной слой), приводит уравнение Гинзбурга–Ландау $\frac{\partial A}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta A^*}$ к виду

$$\tau \ \frac{\partial A}{\partial t} = aA + \frac{b}{3} \left(A^2 + 2A^*A \right) - |A|^2 A + \Delta A + \chi.$$
(12)

Здесь

$$\chi = -\frac{\partial C}{\partial A} \frac{\varphi^2}{2}.$$
 (13)

В (12) проведена замена переменных

$$\tau = (\Gamma \gamma)^{-1}, \tag{14}$$

 Γ — постоянная величина, τ — характерное время релаксации. Слагаемые, учитывающие флуктуации, в (12) для краткости не записаны.

-0.004 0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 **Рис. 1.** Зависимости потенциала V_1 незаряженного проводника от параметра порядка *и* в области устойчивости упругой деформации (*I*), устойчивости неупругой деформации (*2*), относительной устойчивости неупругой деформации (*3*), отно-

3. Результаты и обсуждение

сительной устойчивости упругой деформации (4).

Для выяснения качественной картины явления рассмотрим однородную систему и учтем изменение только модуля параметра порядка u = |A|. Тогда уравнение эволюции (12) принимает вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} = au + bu^2 - u^3 + \chi. \tag{15}$$

Из определения χ видно (см. (13)), что знак потенциала не влияет на эволюцию параметра порядка. Уравнение (15) описывает движение передемпфированной материальной точки в безразмерном потенциале $V(u) = V_1(u) + V_2(u)$, где $V_1(u) = -au^2/2 - bu^3/3$ $+ u^4/4$, $V_2(u) = -u\chi$.

В объеме образца $\chi = 0$. Стационарные решения уравнения (15) известны [10]. При $a < -b^2/4$ уравнение (15) имеет единственное устойчивое относительно любых флуктуаций решение $u_0 = 0$, описывающее, согласно (3), упругую деформацию. Этому решению соответствует единственный минимум на кривой 1 (рис. 1). При a > 0 решение u_0 неустойчиво, а решение $u_2 = b/2 + \sqrt{b^2/4 + a}$, соответствующее неупругой деформации, абсолютно устойчиво. Зависимость V_1 от uимеет единственный минимум в точке и2 (кривая 2 на рис. 1). Это состояние реализуется при сколь угодно малых возмущениях. По истечении определенного времени система испытает переход в состояние и2. Деформирующее напряжение, согласно (10), при этом снижается на величину $2\theta e_{ij}u_2^2$. Уравнение a = 0, таким образом, определяет предел устойчивости упругой деформации. Выше этого предела в системе спонтанно протекают структурные превращения. В интервале $-b^2/4 < a < 0$ имеются два устойчивых решения u_0 и u_2 . При $-b^2/4 < a < -2b^2/9$ решение u_0 абсолютно



Рис. 2. Зависимости потенциалов V_1 (1), V_2 (2), $V_1 + V_2$ (3) от параметра порядка. Потенциалы построены для b = 1, a = -0.22, $\chi = 0.0015$.

устойчиво, а u_2 относительно устойчиво (кривая 3 на рис. 1). Система бо́льшую часть времени находится в состоянии u_0 . Но за счет флуктуаций с амплитудой, превышающей $u_1 = b/2 - \sqrt{b^2/4 + a}$, система может некоторое время находиться в состоянии u_2 . В интервале $-2b^2/9 < a < 0$ решение u_0 относительно устойчиво, а u_2 абсолютно устойчиво (кривая 4 на рис. 1). Система бо́льшую часть времени находится в состоянии u_2 . В точке $a = -2b^2/9$ оба решения u_0 и u_2 имеют одинаковую устойчивость. Уравнение $a = -2b^2/9$ определяет величину упругой деформации, выше которой при наличии флуктуаций в системе могут происходить структурные изменения. В условиях ползучести деформация осуществляется за счет диффузионного переползания дислокаций.

Пусть в объеме материала выполняются неравенства $-2b^2/9 < a < 0$. При наличии заряда на поверхности проводника зависимость V2 от и представляет собой прямую линию, угол наклона которой определяется величиной χ. При положительном значении χ потенциал V₂ вносит отрицательный вклад в V (прямая 2 на рис. 2). Суммарная зависимость $V = V_1 + V_2$ показана кривой 3на рис. 2. Видно, что наличие заряда увеличивает глубину глобального минимума в точке $u_{\omega} > u_2$. Высота потенциального барьера, разделяющего два состояния ио и u_{ω} , уменьшается на величину $\Delta V \approx u_1 \chi$. При дальнейшем увеличении χ барьер совсем исчезает. Единственным устойчивым состоянием остается и_ф. В результате понижения высоты потенциального барьера вероятность перехода р в состояние и_ф при прочих равных условиях (температуре Т, частоте собственных колебаний и т.д.) возрастает в $\exp(\Delta V/k_{\rm B}T)$ раз. Здесь $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана. При комнатной температуре $k_{\rm B}T \approx 0.025 \, {\rm eV}.$ При высоте потенциального барьера $V \approx 1 \, \text{eV}$ его снижение на 1% увеличивает величину р почти в 1.5 раза. Заметим, что при повышении температуры влияние заряда проводника на скорость ползучести должно уменьшаться, а при понижении — возрастать. Из-за разных значений параметров порядка на поверхности и внутри объема заряженного проводника, согласно (10), возникает градиент напряжений в направлении, перпендикулярном поверхности, приводящий к изменению скорости массопереноса и в объеме материала.

Положительному значению χ соответствует условие $\frac{\partial C}{\partial \omega}$ < 0. Оно означает, что структурные изменения на поверхности ($\Delta u > 0$) уменьшают емкость системы. Условие $\Delta C < 0$ выполняется, когда площадь поверхности образца при деформации уменьшается. Это возможно лишь при уменьшении числа следов скольжения на поверхности и активации процессов деформации в объеме материала. В том случае, когда $\frac{\partial C}{\partial u} > 0$, прямая линия $V_2(u) = u\chi$ имеет положительный наклон. Высота потенциального барьера увеличивается. В результате электрический заряд на поверхности препятствует неупругой деформации. Сопротивление деформации возрастает. Такая ситуация может иметь место в процессе измерения микротвердости. За счет внедрения индентора поверхность контакта выравнивается, приводя к уменьшению площади поверхности, уменьшению электрической емкости и понижению микротвердости. Но при индентировании одновременно возрастает и площадь выровненной поверхности под индентором, приводя к повышению микротвердости. В результате действия двух разнонаправленных факторов следует ожидать более слабое по сравнению с ползучестью влияние электрического поля на микротвердость. При этом в зависимости от состояния поверхности металла микротвердость в электрическом поле может как возрастать, так и уменьшаться. Следует отметить, что при определении нанотвердости этот эффект должен быть выражен более ярко.

4. Заключение

Влияние электрического потенциала на скорость ползучести проводника связано с двумя факторами. Первый — внешняя сила, за счет которой осуществляется пластическая деформация. Второй фактор — наличие двойного слоя на поверхности, приводящего к резкому увеличению полной энергии системы проводник– двойной слой. В этих условиях увеличение площади поверхности заряженного проводника приводит к увеличению его электрической емкости и понижению высоты потенциального барьера, отделяющего упруго деформированное состояние от неупруго деформированного. В результате скорость ползучести возрастает.

Список литературы

- А.Я. Гохштейн. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. Наука, М. (1976). 400 с.
- [2] С.Т. Кишкин, А.А. Клыпин. ДАН СССР 211, 325 (1973).

- [3] С.Т. Кишкин, А.А. Клыпин. ДАН СССР 216, 771 (1974).
- [4] А.А. Клыпин, А.А. Лучинина. ДАН СССР 288, 370 (1986).
- [5] С.В. Коновалов, В.И. Данилов, Л.Б. Зуев, Р.А. Филипьев, В.Е. Громов. ФТТ 49, 8, 1389 (2007).
- [6] Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, Р.А. Филипьев, Н.В. Котова. Металлы 4, 39 (2010).
- [7] Y. Wang, J. Li. Acta Mater. 58, 1212, (2010).
- [8] Y.M. Jin, A.G. Khachaturyan. J. Appl. Phys. 100, 013 519 (2006).
- [9] M.C. Cross, P.C. Hohenberg. Rev. Mod. Phys. 65, 3, 851 (1993).
- [10] М.В. Огнев, С.В. Петровский, В.М. Простокишин. Письма в ЖТФ **65**, *6*, 1 (1995).