

Кинетика порообразования при пластической деформации кристаллов со структурой хлористого цезия

© А.А. Вакуленко, С.А. Кукушкин, А.В. Шапурко

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ksa@math.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2000 г.
В окончательной редакции 10 июля 2000 г.)

Кинетика порообразования при пластической деформации кристаллов со структурой хлористого цезия исследована как начальная стадия фазового перехода первого рода в деформируемой среде. Найдена форма и критические размеры микронесплошностей в зависимости от критического скальвающего напряжения. Число критических микрополостей в единице объема, возникающих в единицу времени на поверхности плоскости скольжения, определено на основе кинетики образования пар заряженных вакансий. Оценена объемная доля пор на начальной стадии пластической деформации кристаллов CsBr, CsI.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-03-32768) и Российского федерального центра "Интеграция" (проект № А 0151).

Неоднородная пластическая деформация кристаллов взаимосвязана с локальным возникновением микронесплошностей, таких как вакансии, дивакансии и их скопления. Экспериментальные и теоретические исследования взаимосвязи неконсервативного скольжения с дефектом плотности ионных кристаллов хорошо известны [1–3]. Результаты экспериментальных исследований [2,3] относятся к определению концентрации вакансий, возникающих при неконсервативном движении дислокаций, в основном в кристаллах со структурой хлористого натрия при нормальной температуре. Среди исследований такого рода важны прямые наблюдения микропор, показывающие начальную кинетику разрушения при деформировании кристаллов [4,5]. Однако для ионных кристаллов прямые наблюдения при помощи оптической микроскопии предполагают использование отжига кристалла после достижения некоторой степени пластической деформации, поэтому коагуляция генерируемых вакансий обеспечивается в большей мере температурным воздействием на кристалл.

В данной работе теоретически оценивается вклад скольжения в процесс порообразования в ионном кристалле. Исследование основано на работе [6], где анализировалось возникновение новой фазы в объеме материала и показано, что при определенных условиях в твердом теле начинают зарождаться микрополости не за счет диффузии вакансий, а за счет их рождения непосредственно вблизи поверхности или на самой поверхности поры и перехода их из твердого тела в пору. В данной работе рассматривается состояние метастабильного равновесия, которое создается около поверхности скольжения. Процесс сдвига на поверхности скольжения порождает микрополости, более энергетически выгодные, чем сферические, а именно сферические сегменты, ограниченные плоскостью скольжения. Эта особенность процесса разрушения не вносит существенных изменений в анализ фазового перехода при

условии, что образующаяся новая пористая фаза не влияет на процесс скольжения. При таком предположении последующий анализ будет рассматриваться как первое приближение для двух основных оценок порообразования — критического радиуса полости и числа полостей, возникающих в единицу времени в единице объема после начала пластической деформации в кристалле. В данной работе модель применяется к оценке порообразования галогенидов цезия со структурой хлористого цезия на начальной стадии пластической деформации.

1. Модель зарождения полостей на поверхности скольжения

Хорошо известно, что движущей силой любого фазового перехода первого рода является разность термодинамических потенциалов в новой и старой фазах. При этом в случае растворов такая разность потенциалов есть следствие разности концентраций и соответственно энергетических состояний атомов в новой и старой фазах. В случае роста пор под нагрузкой движущей силой процесса их образования будет разность термодинамических потенциалов сплошной среды (старая фаза) и поры (новая фаза). Эта разность потенциалов есть следствие разности состояния вакансии в твердом теле и поре под нагрузкой.

Как и ранее в работе [6], в случае слабой метастабильности основные характеристики процесса порообразования будут определены на основе классической теории зарождения. В данном случае необходимо подчеркнуть, что новая фаза образуется на поверхности скольжения. При образовании зародыша новой фазы на подложке, как известно [7], минимальная работа пропорциональна углу смачивания. Угол между касательной к поверхности полости и поверхностью скольжения в точке их соприкосновения Θ будем рассматривать аналогично углу

смачивания в теории зарождения дисперсных частиц на подложке из раствора. Будем считать, что образующийся зародыш полости не взаимодействует с подложкой—плоскостью скольжения. В этом случае минимальная работа образования зародыша новой фазы на подложке имеет вид [7]

$$A_{\min} = Z(\Theta)A_{\min}^0, \quad (1)$$

где A_{\min}^0 в свою очередь является минимальной работой образования зародыша в объеме нагруженного материала и задается соотношением [6] $A_{\min}^0 = 4\pi r^3(\mu(\sigma_v) - \mu'(\sigma_v))/3\Omega_v + 4\pi\gamma r^2$ [6], где μ и μ' — химические потенциалы структурного элемента, из которых состоит зародыш полости. Ω_v — объем этого структурного элемента, σ_v — тензор напряжений, соответствующий метастабильному состоянию локализованной области.

Поверхностное натяжение подложки, необходимое в новой модели образования фазы, представляет собой работу образования единицы площади скольжения (γ_2). Угол Θ определяется равенством [7]: $\Theta = \arccos(\gamma_2/\gamma)$, где γ — поверхностное натяжение свободной поверхности полости. Z — доля объема сферического сегмента относительно сферического зародыша радиуса r , определяемая равенством $Z = (1/4)(2 - 3\cos(\Theta) + \cos^3(\Theta))$ [7], которое можно записать как

$$Z = (1/4)\left(2 - 3\gamma_2/\gamma + (\gamma_2/\gamma)^3\right). \quad (2)$$

Предположим для простоты, что скольжение начинается в одной системе. Обозначив Ω_τ объем структурного элемента, на верхней грани которого действует скальвующее напряжение и S_b — площадь поверхности скольжения, запишем работу образования поверхности скольжения на единицу этой поверхности в первом приближении в виде $\gamma_2 = \varepsilon_{\max}\tau_{\max}\Omega_\tau/S_b$, где ε_{\max} — деформация, вызванная τ_{\max} в объеме Ω_τ . Поскольку для кубического кристалла $\Omega_\tau = S_b h$, где h — расстояние между плоскостями скольжения, то удельная работа образования поверхности скольжения имеет вид

$$\gamma_2 = \varepsilon_{\max}\tau_{\max}h. \quad (3)$$

Моделирование образования подложки в виде плоскости скольжения в кристалле определяет аргумент в выражении (2) как тензор с одной ненулевой компонентой τ_{\max} . Химические потенциалы $\mu(\sigma_v)$ и $\mu'(\sigma_v)$ в случае подложки—плоскости скольжения могут быть связаны в первом приближении без учета всестороннего сжатия соотношением

$$\mu(\tau_{\max}) = \mu'(\tau_{\max}) + \varepsilon_{\max}\tau_{\max}\Omega_v,$$

где $\varepsilon_{\max}\tau_{\max}\Omega_v$ — работа скальвующих напряжений при образовании структурного элемента. Структурным элементом в данной модели, рассматривающей неоднородное скольжение в ионных кристаллах, является в силу требования электронейтральности кристалла пара заряженных вакансий. Его объем Ω_v складывается из

суммы объемов положительного и отрицательного ионов $\Omega_v^+ + \Omega_v^-$. Нулевым значением производной минимальной работы образования A_{\min}^0 сферического зародыша в объеме материала без подложки дает критический размер зародыша r_c , где

$$r_c = \frac{2\gamma}{\varepsilon_{\max}\tau_{\max}}. \quad (4)$$

Кинетика образования микронесплошностей при плоскости скольжения в терминах стационарного потока зародышей I рассматривается аналогично работе [6]. Для единицы объема в единицу времени поток I может быть записан на основании известных формул [6,7] как

$$I = \frac{2D_c}{a^4} \sqrt{\frac{\gamma Z}{T}} \exp\left(-\frac{A_{\min}}{T}\right), \quad (5)$$

где D_c — коэффициент диффузии в пространстве размеров и a — параметр кубической решетки кристалла. D_c в общем случае [6] определяется критическим размером, радиусом структурного элемента, его объемом и кинетическим параметром, мерой потока структурных элементов, переходящих из среды в зародыш. Из выражения (4) следует, что в модели с неоднородным скольжением коэффициент диффузии в пространстве размеров имеет вид

$$D_{r_c} = \frac{\beta T \Omega_v \varepsilon_{\max}^2 \tau_{\max}^2}{16\pi a_v \gamma^2}, \quad (6)$$

где β — кинетический параметр, T — температура, Ω_v — объем пары вакансий, a_v — эффективный размер структурного элемента, $a_v = 3\Omega_v^{1/3}/4\pi$.

В выражении (6) необходимо определить β ($\text{\AA}/\text{eV} \cdot \text{s}$), который связан с мерой встраивания пары вакансий в зародыш поры в единицу времени на единицу площади β_0 ($1/\text{\AA}^2 \cdot \text{s}$): $\beta = \beta_0 \Omega_v a_v / T$. β_0 определяется активационной формулой [1,7]. Создание вакансий как искажения плоскости скольжения в первом приближении можно отнести за счет действия максимального скальвующего напряжения, величина которого вычисляется при помощи эффективного модуля сдвига, связанного с неоднородностью скольжения. Тем самым энергия образования пары вакансий E_i оценивается как $\Omega_v \varepsilon_{\max} \tau_{\max}$ без учета энергии упругой релаксации. Если число одноименных дислокаций на единицу площади скольжения N , то

$$\beta_0 = \frac{N}{q} \nu \exp(-E_i/T), \quad (7)$$

где ν — частота и q — число направлений скольжения в плоскости скольжения. Минимальная работа образования зародыша при $r = r_c$, которая существенно влияет на порядок потока критических зародышей в единице объема в единицу времени I , уменьшается в $1/Z$ раз относительно объемной модели порообразования [6] и есть

$$A_{\min}(r_c) = \frac{16\pi Z \gamma^3}{3\varepsilon_{\max}^2 \tau_{\max}^2}. \quad (8)$$

	τ_{\max} , GPa	r_c , Å	Z	Ω_v , Å ³	V_c , Å ³	β , Å ² /eV · s	D_c , Å ² /s	IV_c
CsBr	0.86	19	0.01	50	290	$10^2 - 10^6$	$10^{-1} - 0.5 \cdot 10^3$	$10^{-5} - 10^{-1}$
CsI	0.68	24	0.10	60	5200	$10^{-1} - 10^3$	$10^{-4} - 0.5$	$10^{-13} - 10^{-10}$

Выражение для потока (5) из формул (2), (4), (5), (6) и (8) принимает вид

$$I = \frac{N\nu\sqrt{TZ}\Omega_v\varepsilon_{\max}^2\tau_{\max}^2}{8q\pi a^4 a_v \gamma \sqrt{\gamma}} \times \exp\left(-\left(\frac{\varepsilon_{\max}\tau_{\max}}{T}\Omega_v + \frac{4\pi Z\gamma^3}{T\varepsilon_{\max}^2\tau_{\max}^2}\right)\right). \quad (9)$$

В выражении (9) геометрический фактор определяется зависимостями (2) и (3). При малой удельной работе образования поверхности скольжения γ_2 относительно поверхностного натяжения при фиксированной температуре поток пор имеет максимум при $\varepsilon_{\max}\tau_{\max} = 4^{1/3}Z_1$, где $Z_1 = h\gamma/a_v^2$. Если же удельная работа образования поверхности скольжения близка к поверхностному натяжению при фиксированной температуре, то максимум потока пор возможен при $\varepsilon_{\max}\tau_{\max} = 3^{1/2}Z_1/(1+3Z_1^3)^{1/3}$. Пропорциональная зависимость между $\varepsilon_{\max}\tau_{\max}$ и γ , характерная для классического моделирования хрупкого разрушения отрывом [8], в данном случае приводит к локализованному порообразованию в кристалле.

Из (9) следует, что максимальный поток в единице объема зависит от структуры кристалла, системы скольжения и поверхностного натяжения. Если считать, что изменение температуры от кристалла к кристаллу в серии опытов по пластическому деформированию кристаллов не влияет на систему скольжения, то максимальный поток I увеличивается с ростом температуры. В общем случае деформирования произвольного кристалла зависимость потока от температуры нелинейна, так как такие величины, входящие в (9), как число линий скольжения на единицу площади поверхности, максимальное скальвающее напряжение, поверхностное натяжение зависят от температуры.

2. Обсуждение

Хорошо известны результаты измерений дефекта плотности при пластической деформации хлористого натрия [2], имеющие порядок $10^{-2} - 10^{-4}$, характерный для пластической деформации ионных кристаллов при нормальной температуре. Данная модель для кристаллов со структурой хлористого натрия приводит к настолько низким значениям критического размера, что введение поверхностного натяжения не может быть оправдано. В качестве модельных кристаллов были взяты галогениды CsBr и CsI, которые имеют низкие, а значит, и приближенные к реальным значения максимального скальвающего напряжения τ_{\max} в плоскости {110} в направлении <001>. Согласно модели Френкеля [1], для

сдвига в объеме Ω_τ , $\tau_{\max} = Gb/(2\pi h)$, где G — модуль сдвига и b — модуль вектора Бюргерса, $\varepsilon_{\max} = 0.25$. Учет неоднородности скольжения в выбранной системе скольжения (гипотеза Маккензи [8]) предполагает выбор модуля сдвига в виде модуля жесткости $G = C_{44}$, значения которого для кристаллов CsBr и CsI соответственно равны 7.6 и 6.2 GPa [9]. Расстояние между плоскостями скольжения и модуль вектора Бюргерса, очевидно, выражаются через параметр решетки $h = \sqrt{2}a$ и $b = a$ для выбранной системы скольжения, где, по данным [10], $a = 4.29$ Å (CsBr) и 4.57 Å (CsI). Критический радиус (4) и особенно поток (9) существенно зависят от величины поверхностного натяжения, которое для ионных кристаллов имеет порядок $\gamma \approx 0.01$ (eV/Å²) [11]. Объем заряженной пары вакансий Ω_v вычислен по данным [10] как сумма объемов положительного и отрицательного ионов. В плоскости {110} два направления скольжения [9], следовательно, $q = 2$ и, согласно [1], $N = 10^8 - 10^{12}$ (1/m²). Порядок величин кинетического параметра, дисперсии и объемной доли микрополостей (IV_c), $V_c = 4\pi r_c^3/3$, найденные по формулам (7), (8) и при помощи (9), приведены в таблице.

Оценка критического радиуса по формуле (4), представленная в таблице, показывает что критические радиусы для галогенидов со структурой хлористого цезия имеют порядок десятков ангстрем. Величины геометрического фактора, определенного по формулам (3) и (2), различаются для кристаллов, отличающихся только параметром решетки, что существенно для оценки основной характеристики процесса I в силу соотношения (1). Таблица иллюстрирует два результата, характерных для реальных физических процессов в ионных кристаллах. Один из них связан с разным по интенсивности образованием зародышей критического размера с началом пластической деформации, а другой заключается в скольжении вдоль плоскости, где действует максимальное скальвающее напряжение. Оценка влияния того или ионного процесса на состояние кристалла дается при помощи параметра β . Этот же параметр существен при определении порядка дисперсии D_c (6), значительная вариация которой является признаком хрупкого поведения материала (разброс в размерах микронесплошностей).

В данной модели впервые удельная работа максимального скальвающего напряжения ($\tau_{\max}\varepsilon_{\max}h$) связана с поверхностным натяжением. Это соотношение выглядит как хорошо известная прямая пропорция между энергией отрыва и поверхностным натяжением в кристалле [8], но в отличие от последнего имеет смысл максимальной локализации разрушения на микроуровне в начале пластической деформации кристалла.

Список литературы

- [1] Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. Ин. лит-ра, М. (1962). 685 с.
- [2] Б.И. Смирнов. ФТТ **33**, 9, 2513 (1991).
- [3] G.A. Andreev. Phys. State Sol. (a) **67**, 1, K127 (1981).
- [4] А.В. Шапурко, Л.А. Громов, С.А. Кукушкин, В.И. Штанько. ФТТ **42**, 1, 163 (2000).
- [5] А.В. Гектин, И.М. Красновицкий, В.Я. Серебряный, Н.В. Ширан. **30**, 4, 1011 (1988).
- [6] А.А. Вакуленко, С.А. Кукушкин. ФТТ **42**, 1, 163 (2000).
- [7] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход). Наука, СПб (1996). 309 с.
- [8] А. Келли. Высокопрочные материалы. Мир, М. (1976). 261 с.
- [9] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.
- [10] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Т. 2. Мир, М. (1979). 391 с.
- [11] J.J. Gilman. J. of Appl. Phys. **31**, 12, 2208 (1960).