

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 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 24 марта 2000 г.
В окончательной редакции 17 апреля 2000 г.)

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 смешения" достигает максимального значения при малой концентрации дефектов, величина которой хорошо согласуется с экспериментальной. Приведенное распределение дефектов по размерам является универсальным.

Работа поддержана Volkswagen-Stiftung (грант N 1/72 638).

Исследования при помощи сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показали, что на поверхности металлов (Cu, Au, Mo, Pd) под влиянием растягивающих напряжений [1–4] образуются дефекты с нанометровыми размерами (рис. 1). Они имеют форму призмы (рис. 2), стенки которой параллельны плоскостям скольжения [2]. Все дефекты могут быть разделены на две группы. Первую образуют "мельчайшие", быстро флуктуирующие дефекты, а вторую — "крупные" квазистационарные дефекты, среднее время жизни которых на 3–4 порядка больше, чем первых. Со временем средние размеры дефектов увеличиваются, а их концентрация изменяется квазипериодически (рис. 3).

Цель настоящей работы — основываясь на модели обратимой агрегации дефектов, описать распределение их по размерам на поверхности меди, золота и молибдена при различных временах после нагружения [5]. Основным является утверждение, что распределение имеет

универсальный вид, который отражает оптимальность свойств ансамблей дефектов (принцип максимума энтропии [6,7]).

Из рис. 4, видно, что дефекты образуются и аннигилируют путем движения полос материала, ширина которых — от 5 до 50 nm [2–4]. Представляется, что этого примера достаточно для доказательства существования динамики, позволяющей рассмотреть образование и аннигиляцию ансамблей дефектов как результат их обратимой агрегации.

По-видимому, в системах с флуктуационными суперструктурами стационарное распределение по размерам способно быстро устанавливаться даже в неравновесном состоянии. Например, было обнаружено, что форма распределения агрегатов сажи по их размерам в наполненных резинах, которые формируются в неравновесных условиях, идентична форме стационарного распределе-

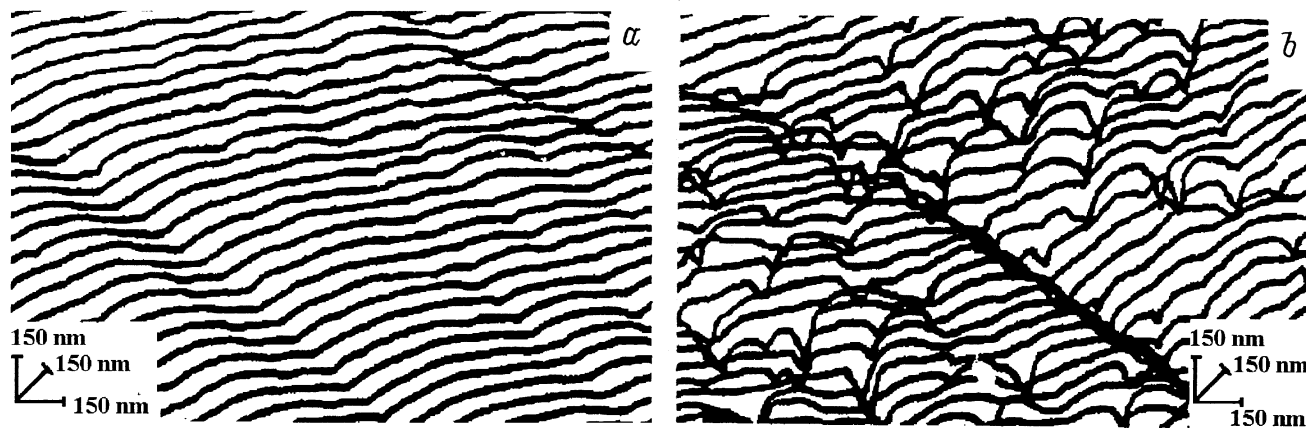


Рис. 1. Фрагменты топограмм поверхности меди: *a* — до нагружения; *b* — через 21h после приложения нагрузки 420 МПа.

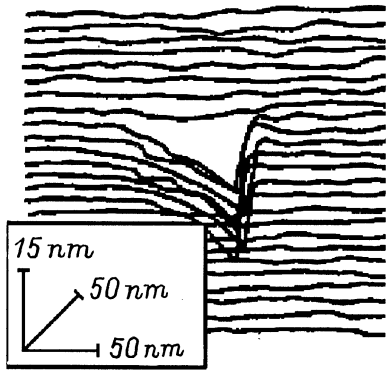


Рис. 2. Квазистационарный дефект, образовавшийся на поверхности золота под нагрузкой.

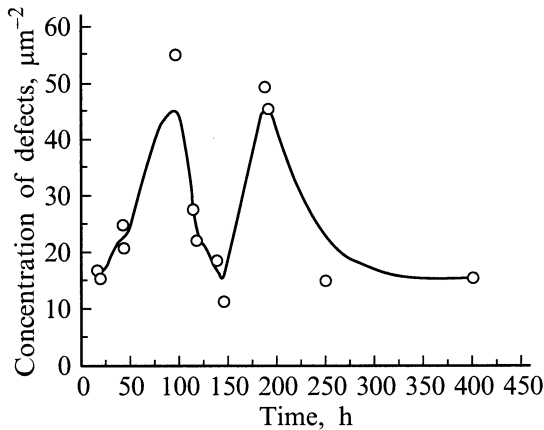


Рис. 3. Зависимость концентрации дефектов на поверхности меди от времени под нагрузкой 380 МПа.

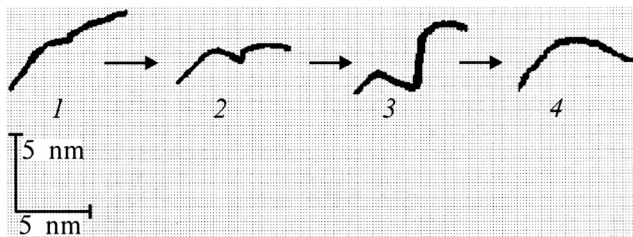


Рис. 4. Сечение "мельчайшего" дефекта на поверхности золота под нагрузкой 220 МПа в различные моменты времени, t (s): 1 — 0; 2 — 38; 3 — 76; 4 — 114.

ния, которое было найдено при численном решении фундаментального уравнения Смолуховского [8]. Интересно, что гистерезис кривых напряжение–деформация при циклическом нагружении резины также может быть описан при помощи инвариантной релаксационной моды распределения, которая следует из такого же стационарного распределения агрегатов молекул по размерам [9,10].

Если агрегация происходит путем объединения ансамблей, то распределение по размерам в каждом из них должно быть "оптимизировано", даже если количество

составляющих в каждом ансамбле не равно равновесному значению. Очевидно, что равновесие достигается при релаксации, когда система проходит через последовательность квазистационарных состояний, причем производство энтропии в релаксационных процессах минимизировано [11,12]. Такое поведение должно быть типичным для систем, состоящих из больших эквивалентных субъединиц, в которых одинаковые процессы протекают независимо.

1. Модель

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. Если обратимость гарантирована, то распределение дефектов по размерам описывается следующим выражением [5]:

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

где $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$, k_B — константа Больцмана, T — абсолютная температура, n_0 — нормировочная постоянная. Энтропия ансамбля дефектов максимальна.

Различные атомные конфигурации на стенках квазистационарных дефектов имеют время жизни на 3–4 порядка меньше среднего времени их релаксации [2–4]. Следовательно, за время существования квазистационарного дефекта на его стенках генерируется множество различных атомных конфигураций, и атомная структура стенок изменяется независимо. Термодинамика требует рассматривать дефекты, имеющие одинаковые размеры, но различную внутреннюю структуру, как различные частицы [6–7]. Непрерывно изменяющиеся конфигурации ансамбля дефектов могут быть описаны как флуктуации мультикомпонентной жидкости в нагруженной кристаллической решетке, стабилизируемые "энтропией смешения". В равновесии энтропия смешения должна быть максимальной. По этой причине предэкспоненциальный множитель в выражении (1) для распределения дефектов содержит y^2 [5].

Средний размер дефекта $\langle y \rangle$ равен [5]

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

2. Сравнение с экспериментом

Согласно модели обратимой агрегации, приведенное распределение $n_{red}(\eta)$ (см. (1))

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

где $\eta \equiv \frac{3y}{\langle y \rangle}$, является универсальной функцией [5].

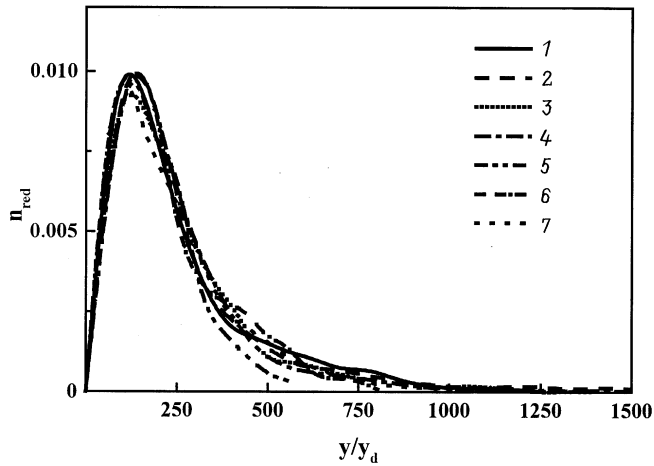


Рис. 5. Приведенные распределения дефектов, образовавшихся на поверхностях Cu (1–5), Au (6) и Mo (7) при различных нагрузках σ и временах t ее приложения. σ (МПа); t (с): 1 — 380, 16; 2 — 380, 45; 3 — 400, 117; 4 — 380, 403; 5 — 400, 21; 6 — 320, 60; 7 — 800, 60.

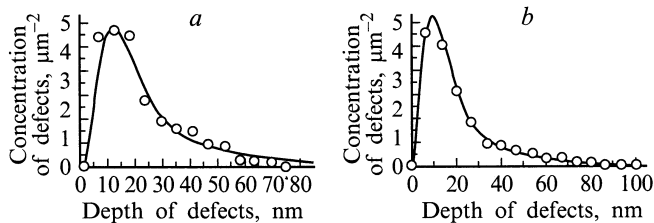


Рис. 6. Распределение дефектов, образовавшихся на поверхностях золота и меди, по их глубине: *a* — Au через 60 h после приложения нагрузки 350 МПа; *b* — Cu через 16 h после приложения нагрузки 380 МПа. Сплошная линия рассчитана при помощи уравнения (4).

Были рассчитаны приведенные распределения размеров дефектов на поверхностях десяти образцов меди, двух — золота и одного образца молибдена при комнатной температуре. Величина нагрузки, приложенной к образцам меди, варьировала от 350 до 420 МПа, а время ее приложения — от 16 до 403 h. Нагрузка на образцах золота составила 320 МПа, а время ее действия — 60 и 125 h. К образцам молибдена была приложена нагрузка 800 МПа, время ее действия составило 60 h.

Оказалось, что в пределах экспериментальной погрешности форма приведенных распределений одна и та же для всех исследованных образцов. Это можно видеть из рис. 5, где опытные распределения отложены в зависимости от $\eta = 3y/\langle y \rangle = y/\langle y_a \rangle$. На этом рисунке максимум каждого распределения смещен в одно и то же положение ($\langle y_a \rangle = 25$), а его величина n_{res} подогнана к значению ≈ 0.09 путем соответствующего изменения параметра n_0 .

Рис. 5 показывает, что симметрия, требуемая моделью обратимой агрегации, в действительности оправдыва-

ется. Следовательно, даже в неравновесных условиях структура ансамблей дефектов, развивающихся на поверхностях нагруженных металлов, соответствует максимуму энтропии.

Оказалось, что для точного описания распределения часто необходимо использовать не одно, а два распределения (1)

$$n(y) = n_{01}y^2 \exp(-\beta y \Delta U_{01}) + n_{02}y^2 \exp(-\beta y \Delta U_{02}). \quad (4)$$

Для примера на рис. 6 показано распределение дефектов по размерам для поверхностей нагруженных образцов меди и золота, рассчитанное при помощи выражения (4). Видно, что оно хорошо описывает экспериментальные данные. Оказалось, что оно также хорошо описывает распределение дефектов по размерам на поверхностях всех исследованных образцов меди, золота и молибдена.

Этот результат показывает, что на поверхности всех изученных металлов реализуется топологически идентичная дефектная структура.

Основные подгоночные 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 $(0.045-0.088)k_B T$. (Интересно, что такое же по порядку величины значение имеет стандартная энергия образования агрегатов на поверхности стеклообразного полимера — полиметилметакрилата при температуре стеклования $T_g = 384$ К: $\Delta U_0 = 0.012k_B T$ [5]).

В таблице также приведены значения энергии ΔU_{02} и средних размеров дефектов: $\langle y_1 \rangle$ и $\langle y_2 \rangle$. Видно, что отношение средних размеров дефектов и стандартных энергий их образования $\frac{\langle y_2 \rangle}{\langle y_1 \rangle} = \frac{\Delta U_{01}}{\Delta U_{02}}$ приблизительно

Стандартные энергии агрегации (рассчитанные на одно межатомное расстояние) и средние размеры дефектов, образовавшихся на поверхностях металлов под нагрузкой

σ , МПа	t , h	$\beta \Delta U_{01}$	$\beta \Delta U_{02}$	$\frac{\langle y_1 \rangle}{\langle y_a \rangle}$	$\frac{\langle y_2 \rangle}{\langle y_a \rangle}$	$\frac{\langle y_2 \rangle}{\langle y_1 \rangle}$	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$
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	3.0	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

равно 3. Этот результат трудно интерпретировать в рамках классической кинетики. В следующей работе мы намерены представить модель, которая объясняет "магическое" число 3.

Малость величин ΔU_{01} и ΔU_{02} по сравнению с $k_B T$ гарантирует, что ансамбли дефектов на поверхности нагруженных металлов могут формироваться и перестраиваться под действием термических флуктуаций.

Если два последовательных ансамбля дефектов формируются независимо, то выражение для предэкспоненциального множителя 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 $k = 1, 2$.

Поскольку $\frac{\Delta U_{01}}{\Delta U_{02}} \approx 3$, в состоянии равновесия отношение предэкспоненциальных множителей $\gamma \equiv \frac{n_{02}}{n_{01}}$ в выражении (1) для двух следующих друг за другом ансамблей должно быть равно $\gamma_0 = 1/27$. Параметр $\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{27n_{01}}{n_{02}}$ может быть использован, чтобы оценить величину "расстояния" от равновесия. Значения $\frac{\gamma}{\gamma_0}$, приведенные в таблице, показывают, что равновесие достигается не всегда и величина "расстояния от него" существенно зависит от условий эксперимента (величины нагрузки и времени ее действия).

Таким образом, иерархическое равновесие в оптимизированной дефектной структуре на поверхностях нагруженных металлов обычно не устанавливается. Об этом же свидетельствуют осцилляции концентрации дефектов, показанные на рис. 3. Тем не менее форма распределений дефектов по размерам всегда одинакова. По-видимому, она устанавливается значительно быстрее, чем время записи топограмм (в наших условиях оно равно приблизительно 40 min. [1]).

3. Равновесная концентрация дефектов

Возникает вопрос: способны ли мы рассчитать концентрацию дефектов на поверхности нагруженных металлов.

Рассмотрим эквивалентные подсистемы дефектов, которые значительно больше окна СТМ. Если они оптимизированы, то должно выполняться следующее соотношение (условие насыщения) [5]:

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

где ΔU_{ca} — стандартная энергия образования суперагрегата из дефектов, а произведение $k_B \ln(\Omega_{ca})$ характеризует стандартную энтропию агрегации — ΔS_{ca} .

Наши эксперименты позволяют дать интерпретацию члена энтропии в уравнении (6). Пусть дефекты, имеющие средний объем $\langle y_c \rangle$, беспорядочно рассеяны в решетке из атомов, объем которых y_a . Тогда флуктуации ансамбля структуры можно представить как процесс смешения больших дефектов и малых атомов. Парциальная

энтропия s_c определяется как [8,13,14]

$$s_c = \frac{\partial \Delta S_{mix,d}}{\partial n_c} = k_B \left(\ln(\varphi_c) + 1 - \frac{y_c}{\langle y_c \rangle} \right), \quad (7)$$

где $\varphi_c = \frac{y_c x_c}{y_c x_c + y_c (1 - x_c)}$ — объемная концентрация дефектов.

Уравнение (6) может быть переписано как

$$s_c = - \left(\ln \varphi_c + 1 - \frac{y_c}{\langle y_c \rangle} \right) = \langle \ln \Omega_{ca} \rangle = 3. \quad (8)$$

При $y_c \gg y_a$, $\frac{y_c}{\langle y_c \rangle} \approx 1$ и из (8) следует, что $\varphi_c \approx x_c$.

Парциальная молярная энтропия рассматриваемой смеси приблизительно равна энтропии идеальной смеси [5,13,14]

$$k_B \langle \ln \Omega_{ca} \rangle \approx -k_B \ln x_c. \quad (9)$$

Подставляя это выражение в (8), получаем следующую величину молярной концентрации дефектов:

$$x_c \approx e^{-3} = 0.05. \quad (10)$$

Это значение прекрасно согласуется с величиной концентрации ($x_{exp} = 0.050 \pm 0.003$), полученной из топограмм в моменты времени, когда она достигает максимальных значений (рис. 3). Поскольку средние размеры квазистационарных дефектов $\langle y_c \rangle$ много больше размера атома (см. таблицу), наша аппроксимация полностью оправдывается.

4. Следствие из модели

Полезно рассчитать отношение L/d_c , где L — среднее расстояние между двумя соседними дефектами, имеющими средний размер $d_c = \varepsilon y_c$, где параметр ε определяется геометрической формой дефекта. Поскольку $d_c/L \approx x_c$, то из (8) следует, что

$$\frac{L}{d_c} = \frac{1}{\sqrt[3]{x_c}} \approx e. \quad (11)$$

Таким образом, для оптимизированного агрегата дефектов отношение $\frac{L}{d_c}$ равно $e \approx 2.7$. Расчеты показали, что в моменты времени, когда концентрация дефектов близка к максимальной, $\frac{L}{d_c} = 2.6-2.8$. Этот результат находится в хорошем согласии с утверждением, что структура ансамблей дефектов термодинамически оптимизирована.

Самым замечательным является, что такое же отношение $L/d_c \approx e$ было установлено для трещин в различных твердых телах перед их разрушением [15,16]. По-видимому, в этих условиях структура ансамблей трещин также близка к термодинамически оптимизированной.

Наша концепция, основанная на эксперименте, состоит в том, что иерархически организованные ансамбли (такие, как ансамбли дефектов на поверхности нагруженных металлов) быстро достигают квазистационарного

состояния, даже в очень неравновесных условиях. Такая эволюция ансамблей возможна, если они состоят из больших "эквивалентных субсистем", в которых протекают процессы с различными временными окнами. Так, в наших экспериментах быстро образуются и релаксируют "мельчайшие" дефекты и более медленно эволюционируют крупные "квазистационарные" дефекты.

По-видимому, структура ансамблей дефектов, образующихся на поверхности нагруженных металлов, термодинамически оптимизирована. Это предположение подтверждается их успешным описанием как обратимой агрегации атомов и дефектов. Так, было найдено, что в согласии с термодинамическим принципом симметрии [5,8,14] форма приведенного распределения дефектов по размерам (выражение (3)) универсальна. В то же время наблюдаемая на опыте концентрация дефектов ($x_c \approx 0.05$) корректно получается при условии, что "энтропия смешения" ансамбля дефектов и атомов максимальна.

Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. ФТТ **37**, 4, 913 (1995); **37**, 12, 3635 (1995); **38**, 2, 590 (1996); **38**, 4, 1142 (1996); **39**, 9, 1560 (1997); **40**, 12, 2180 (1998).
- [2] В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. ФТТ **40**, 4, 668 (1998).
- [3] V.I. Vettegren, S.Sh. Rakhimov, V.N. Svetlov. Proc. SPIE. **3345**, 226 (1997).
- [4] В.И. Веттегрень, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. Неорганические материалы **35**, 6, 756 (1999).
- [5] H.G. Kilian, R. Metzler, B. Zink. J. Chem. Phys. **107**, 12, 8697 (1997).
- [6] E.W. Montroll, M.F. Shlesinger. J. Statistical Physics **32**, 2, 209 (1983).
- [7] F. Reif. Statistical and Thermal Physics. Intern. Student Ed. McGraw-Hill (1998). 325 p.
- [8] H.G. Kilian, A. Rosa, H. Hild, O. Marti, submitted to Rubb. Chem. Technol.
- [9] V. Kraus, H.G. Kilian, W.V. Soden. Progress Coll. & Polymer Sci. **90**, 1, 27 (1992).
- [10] V. Kraus, H.G. Kilian. Makromol. Chem., Macromol. Symp. **76**, 1, 113 (1993).
- [11] R. Haase. Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse. Steinkopff, Darmstadt (1963). 456 p.
- [12] J. Meixner, H.G. Reik. In: Handbuch der Physik. Vol. III/2. Springer, Berlin-Gettingen-Heidelberg (1959). 1040 p.
- [13] R. Haase. Thermodynamik der Mischphasen. Springer, Berlin-Gettingen-Heidelberg (1956). 456 p.
- [14] P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, N.Y. (1953). 354 p.
- [15] V.S. Kuksenko, V.S. Ryskin, V.I. Betehtin, A.I. Slutsker. Intern. J. Fracture Mech. **11**, 4, 829 (1975).
- [16] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования разрушения конструкторских материалов. Политехника. СПб (1993). 526 с.