

Иерархия статистических ансамблей нанодфектов на поверхности напряженного молибдена

© А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень*, В.Н. Светлов*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* 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 23 октября 2001 г.)

Изучена эволюция распределения нанодфектов, образующихся под действием растягивающего напряжения на поверхности полированных фольг молибдена. Нанодфекты образуют четыре статистических ансамбля, распределение по размерам, в каждом из которых задано максимумом конфигурационной энтропии. Энергия образования и средний размер нанодфектов в соседних ансамблях различаются в 3 раза. Когда концентрация нанодфектов в одном из ансамблей достигает термодинамически оптимального значения $\approx 5\%$, часть из них рассасывается, а другая — трансформируется в нанодфекты следующего ансамбля. Приложенная к образцу нагрузка непрерывно рождает нанодфекты, образующие первый ансамбль, что приводит к периодическим колебаниям концентрации нанодфектов во всех четырех ансамблях.

Работа поддержана Министерством образования РФ (грант № E00-4.0-21).

Исследования при помощи сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показали, что на полированной поверхности металлов (Cu, Au, Mo, Pd) под влиянием растягивающих напряжений [1–8] образуются дефекты, имеющие вид отпечатка призмы с нанометровыми размерами. Они формируются и аннигилируют при движении полос материала в направлениях, параллельных плоскостям скольжения дислокаций [5,8,9].

В [8] распределение по размерам нанодфектов рассмотрено на основе модели обратимой агрегации атомных „ступенек“, образующихся при выходе дислокаций на поверхность металла. В этой модели энергия образования нанодфекта прямо пропорциональна размерам у его стенок: $E = u\Delta U_0$, где ΔU_0 — энергия агрегации атомных „ступенек“. Поэтому выражение для канонического распределения термодинамической вероятности флуктуаций энергии при постоянном объеме [10,11]

$$f(E) = \beta \frac{(\beta E)^{m-1}}{\Gamma(m)} \exp(-\beta E), \quad (1)$$

где m — число степеней свободы, а $\beta \equiv 1/k_B T$, было переписано в виде [8,12]

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

Здесь $n(y)$ — концентрация нанодфектов с длиной стенок y , $n_0 \equiv C_a \beta (\Delta U_0)^2 / 2$, C_a — нормировочная постоянная.

Выражение (2) описывает экспериментальные распределения нанодфектов по размерам на поверхности нагруженных фольг металлов (меди, золота и молибдена [8]), сажи в наполненных резинах [12], надмолекулярных образований на поверхности стеклообразного полиметилметакрилата [13], грибов дрожжей, бактерий и длин протеиновых молекул в них [13]. На этом

основании был сделан вывод, что указанные объекты образуют статистические ансамбли, а их распределения по размерам заданы максимальным значением энтропии [8,12].

В [9] распределение нанодфектов по размерам описано выражением для распределения Пуассона. В [11] было показано, что оба описания эквивалентны. Выбор того или иного зависит от того, чем мы интересуемся: флуктуациями энергии или числа частиц. В первом случае распределение флуктуаций описывается выражением для канонического распределения термодинамической вероятности (1), во втором — выражением для распределения Пуассона.

Детальные исследования распределения нанодфектов на поверхности напряженных фольг меди [9] показали, что для более точного описания экспериментальных распределений необходимо использовать сумму распределений (2)

$$n(y) = \sum_{i=1}^n n_{0i} y_i^2 \exp(-\beta y_i \Delta U_{0i}), \quad (3)$$

где n_{0i} и ΔU_{0i} — нормировочная постоянная и энергия агрегации для i -го распределения.

Такое описание подразумевает, что совокупность нанодфектов состоит из нескольких статистических термодинамических ансамблей с различными собственными энергиями ΔU_{0i} . Представления о существовании нескольких статистических ансамблей были подтверждены в [8]. Оказалось, что совокупность нанодфектов на поверхности напряженных образцов меди образует многоуровневую иерархическую систему, в которой нанодфекты $i + 1$ ранга образуются за счет нанодфектов i -го.

Настоящая работа продолжает этот цикл исследований. Ее цель — выяснить, насколько распространено явление существования иерархии статистических

ансамблей нанодфектов на поверхности напряженных металлов. Как известно, медь относится к группе металлов с ГЦК решеткой. В данной работе проведены исследования распределения нанодфектов на поверхности металла с ОЦК решеткой — молибдена.

1. Методика эксперимента

Исследовали профили поверхности прокатанных фольг молибдена чистотой 99,96%, толщиной $\approx 60 \mu\text{m}$. Образцы вырезали при помощи специальных ножей параллельно оси прокатки, полировали при помощи пасты ГОИ и промывали в спирте и ацетоне. При помощи Оже-спектроскопии было найдено, что поверхность образцов покрыта слоем атомов углерода толщиной $\approx 2 \text{ nm}$.

Топограммы поверхности нагруженного образца молибдена в атмосфере осушенного азота записывались при помощи растрового сканирующего туннельного микроскопа РТП-1 [1]. Окно измерений составляло $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Ползучесть образца под напряжением вызывает смещение изучаемого окна измерений относительно измерительного острия в СТМ. В результате изображения нанодфектов искажаются. Для минимизации искажений величина растягивающего напряжения выбиралась такой, чтобы за время записи одной топограммы ($\approx 40 \text{ min}$) изображение изучаемого участка поверхности смещалось не более чем на 0,3% от размера окна измерений — $10 \times 10 \mu\text{m}$. Этому условию удовлетворяла величина напряжения 800 МПа, при которой скорость ползучести составила $\dot{\epsilon} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Одноосное растягивающее напряжение прикладывали к образцам при помощи пружинного устройства [1].

На рис. 1 для примера показан один из типичных нанодфектов, образующихся на поверхности молибдена. Он представляет собой отпечаток призмы, вершина которой направлена в глубь образца, а противоположные стенки — параллельны плоскостям скольжения дислокаций в ОЦК решетке — {110} и {112} [5]. Его глубина составляет $\approx 10 \text{ nm}$. Углы при вершине нанодфектов группируются вокруг двух значений: ≈ 50 и 90° . Преимущественная ориентация стенок дефектов относительно поверхности и направления растяжения отсутствовала.

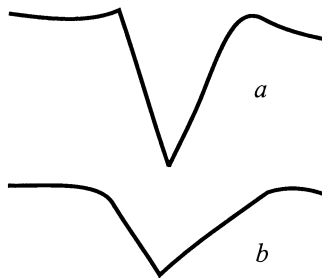


Рис. 1. Сечения нанодфектов глубиной 7–10 nm на поверхности молибдена с углами при вершине ≈ 50 (a) и 90° (b).

Глубину нанодфектов на каждом из сканов измеряли „вручную“. Расстояние между двумя последовательными сканами — 100 nm. Таким образом, были зарегистрированы лишь те нанодфекты, размер l которых в направлении, перпендикулярном сканированию, превышал 100 nm. „Крупные“ нанодфекты ($l > 200 \text{ nm}$) пересекали сканы несколько раз, их глубина на двух последовательных сканах, как правило, различалась. Этот результат объяснен на основе предположения, что длина дислокаций, выходящих на поверхность, меньше 100 nm. Поэтому различные сечения крупного нанодфекта рассматривались как независимые.

Так как среднее значение угла при вершине нанодфектов составляет $\approx 70^\circ$, длина их стенок оценивалась как

$$y \approx \frac{2d}{\cos 35^\circ} \approx 2.4d. \quad (4)$$

Увеличение изображения в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности, составляло $2.5 \cdot 10^6$ (25 nm/cm). Это позволило исследовать нанодфекты глубиной от 5 nm. Число нанодфектов на топограммах составляло от 1000 до 5000 в зависимости от времени после нагружения, что обеспечило получение достаточно достоверных статистических распределений нанодфектов по размерам.

2. Распределение нанодфектов по размерам

Распределение нанодфектов по глубине описывалось при помощи выражения

$$n(d) = \sum_{i=1}^n n_{0i} d_i^2 \exp(-2.4\beta d_i \Delta U_{0i}), \quad (5)$$

вытекающего из (3) с учетом (4).

Согласно агрегатной модели [8] величина параметра $\beta \Delta U_{01}$ для первого слагаемого в (5) не зависит от времени, а отношение $\Delta U_i / \Delta U_{i+1}$ для соседних слагаемых в (5) равно 3. В рамках этих положений добивались наилучшего совпадения рассчитанных и экспериментальных распределений за счет подбора величины параметра $\beta \Delta U_{01}$ и коэффициентов n_{0i} .

Всего было проанализировано 30 топограмм, полученных в различные моменты времени (от 1 до 184 h, время до разрушения — 186 h) после приложения растягивающего напряжения 800 МПа. Для примера на рис. 2 показано распределение нанодфектов по глубине, через 60 h после приложения напряжения. Видно, что найденное при помощи (5) распределение (сплошная кривая) хорошо описывает экспериментальные данные. Оказалось, что также хорошо описываются и распределения нанодфектов по глубине на поверхности напряженного молибдена, полученные в другие моменты времени. Число членов в сумме (5) (т.е. составных,

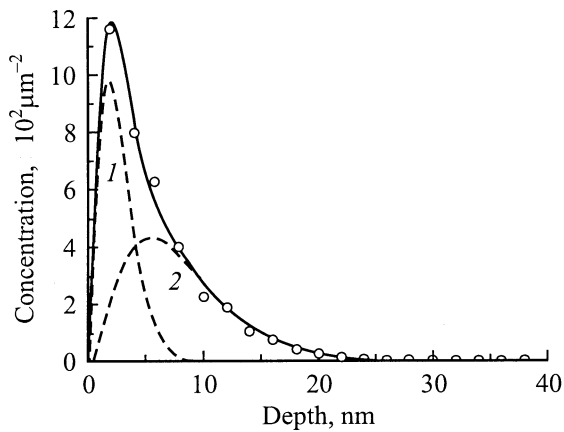


Рис. 2. Аппроксимация при помощи выражения (5) распределения по глубине нанодфектов, образовавшихся на поверхности образца молибдена через 60 h. Сплошная линия — суммарное распределение; штриховые — распределения для первого (1) и второго (2) элементарных распределений. (Третье и четвертое распределения имеют малую интенсивность и на данном рисунке не видны). Распределение найдено из топограммы, полученной при увеличении $2.5 \cdot 10^6$.

„элементарных“ распределений) в зависимости от времени после приложения растягивающего напряжения варьировало от 2 до 4.

Поскольку при расчетах приходилось использовать до 5 подгоночных параметров (четыре n_{0i} и ΔU_{01}), попытались убедиться в реальности существования четырех элементарных распределений нанодфектов независимым путем. С этой целью одну и ту же топограмму анализировали при увеличениях $2.5 \cdot 10^6$, $8.3 \cdot 10^5$ и $2.8 \cdot 10^5$ (25, 8.3 и 2.8 nm/cm соответственно).

Из выражения (2) следует, что положение максимума распределения d_{mi} связано с энергией образования нанодфектов следующим образом:

$$d_m = \frac{2}{\beta \Delta U_{0i}}.$$

Параметр $2.4\beta \Delta U_{01} \approx 0.038$ в расчете на параметр решетки или $\approx 0.286 \text{ nm}^{-1}$, откуда следует, что положение максимума первого элементарного распределения должно соответствовать $\approx 7 \text{ nm}$. Это распределение является наиболее интенсивным, и положение его максимума определяет положение максимума суммарного экспериментального распределения. Оказалось, что максимум суммарного распределения, полученного при увеличении $2.5 \cdot 10^6$, располагался при $\approx 8 \text{ nm}$ (рис. 2).

При уменьшении степени увеличения наиболее мелкие нанодфекты исчезают из поля зрения. В соответствии с агрегатной моделью при уменьшении степени увеличения в 3 раза ($8.3 \cdot 10^5$) экспериментальное распределение должно представлять сумму из второго, третьего и четвертого элементарных распределений. Положение максимума второго элементарного распределения должно быть $d_{m2} = 2 \times 3 / (\beta \Delta U_{01}) = 3d_{m1} = 21 \text{ nm}$.

Оказалось, что максимум суммарного распределения наблюдается при $\approx 25 \text{ nm}$ (рис. 3, a).

После обработки топограммы, полученной при увеличении $2.8 \cdot 10^5$, получено распределение, показанное на рис. 3, b. Согласно агрегатной модели оно должно состоять из двух элементарных распределений: третьего и четвертого. Его максимум расположен на $\approx 70 \text{ nm}$, в то время как, согласно агрегатной модели, максимум третьего элементарного распределения должен располагаться на $d_{m3} = 2 \times 9 / (\beta \Delta U_{01}) = 9d_{m1} = 63 \text{ nm}$. Распределение по размерам описывается выражением (2) и задано максимальным значением конфигурационной энтропии.

Представляет интерес найти среднюю глубину дефектов $\langle d_i \rangle$, образующих ансамбли. Из (2) следует, что она связана с $\beta \Delta U_{0i}$ как

$$\langle d_i \rangle \approx \frac{1.25}{\beta \Delta U_{0i}}. \quad (6)$$

Для нанодфектов, образующих первый ансамбль, она составила $\approx 11 \text{ nm}$, второй ансамбль $\approx 32 \text{ nm}$, третий $\approx 95 \text{ nm}$, четвертый $\approx 285 \text{ nm}$.

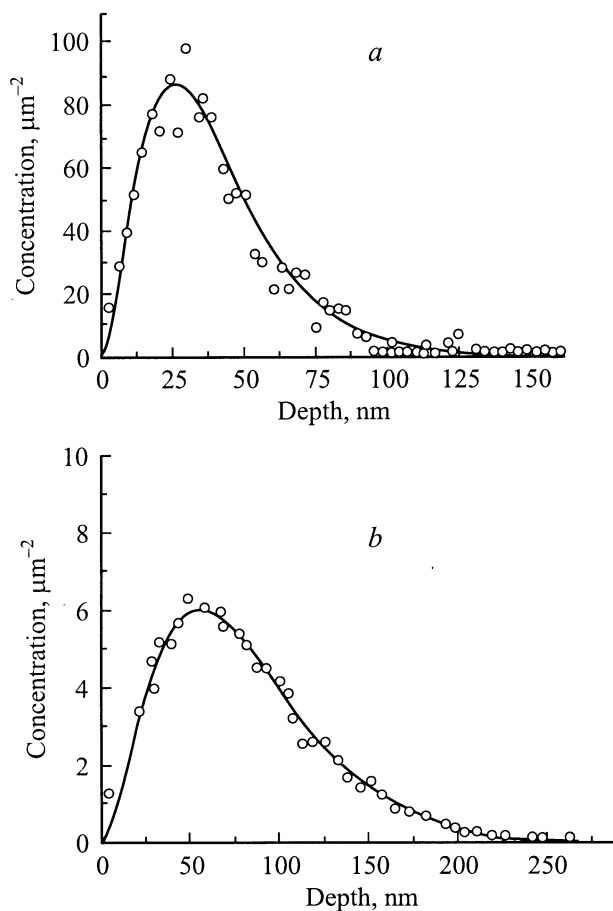


Рис. 3. Распределения нанодфектов по глубине, найденные из топограмм, полученных при увеличениях $8.3 \cdot 10^5$ (a) и $2.8 \cdot 10^5$ (b).

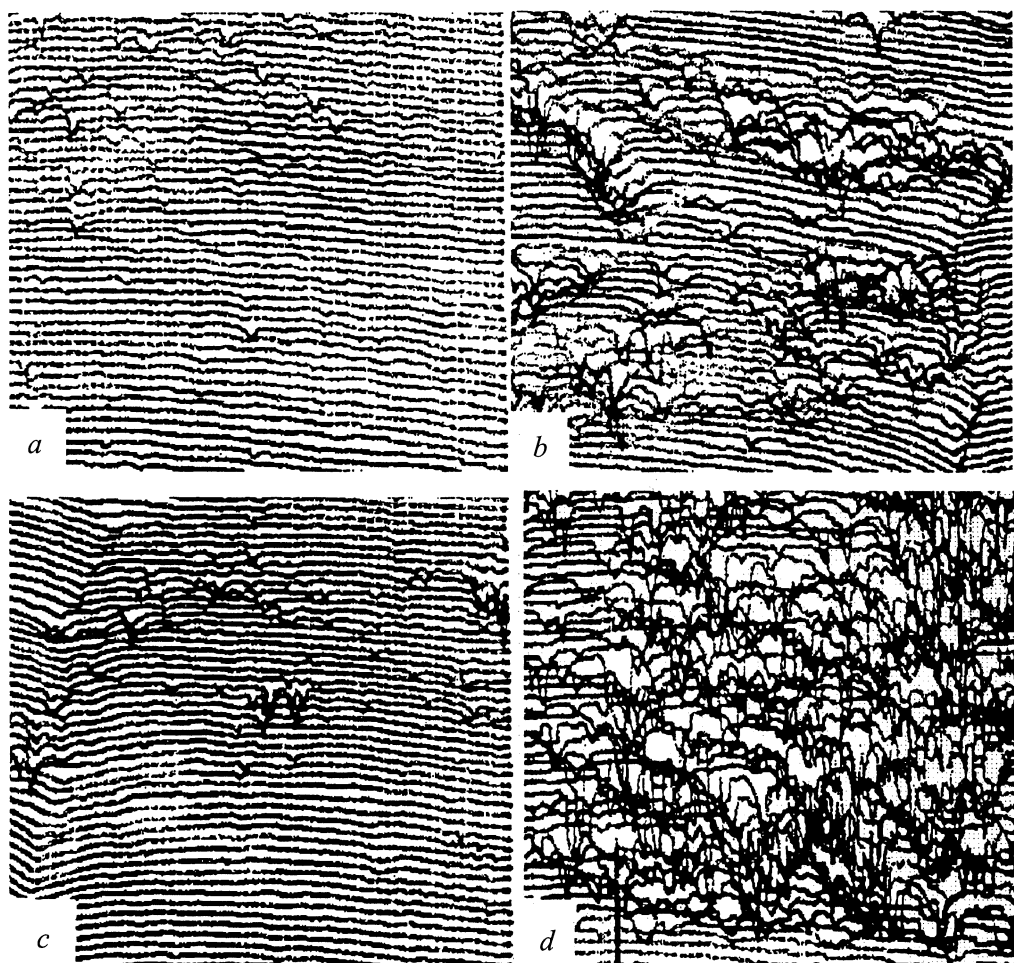


Рис. 4. Фрагменты топограмм поверхности молибдена в различные моменты времени после нагружения, h : a — 64, b — 87, c — 88, d — 117.

3. Осцилляции концентрации нанодфектов

На рис. 4 показаны фрагменты топограмм, записанные через 64, 87, 88 и 117 h после приложения растягивающих напряжений. Из рассмотрения топограмм видно, что концентрация дефектов сначала растет (рис. 4, a и b), затем уменьшается (рис. 4, c) и вновь увеличивается (рис. 4, d).

Детальный анализ показал, что со временем осциллирует не только общая концентрация дефектов, но и их концентрация в каждом из четырех ансамблей (рис. 5). Период осцилляций составил ≈ 21 h . Осцилляции концентрации в соседних ансамблях происходят в противофазе: увеличение концентрации крупных нанодфектов всегда происходит за счет уменьшения концентрации мелких.

Таким образом, кинетика дефектообразования имеет иерархический характер: нанодфекты $i + 1$ -го ранга образуются из нанодфектов i -го ранга. Например, из рис. 5 видно, что нанодфекты 3-го ранга начинают накапливаться, когда концентрация нанодфектов 2-го ран-

га достигает максимального значения C_2^{cr} . В свою очередь нанодфекты 4-го ранга начинают накапливаться после того, как концентрация нанодфектов 3-го ранга достигает максимального значения C_3^{cr} .

В работах [8,14,15] было найдено, что процессы накопления нанодфектов на поверхности фольг меди и трещин в гранитах под влиянием механических напряжений также имеют иерархический характер, причем нанодфекты и трещины тоже образуют ряд иерархических статистических ансамблей. Таким образом, иерархия дефектообразования в нагруженных материалах существует не только в металлах, но и в других твердых телах.

Чтобы выяснить причины появления осцилляций, рассчитывали долю поверхностного слоя, занятого нанодфектами, когда их концентрация для какого-либо из четырех ансамблей имеет максимальное значение C_i^{cr} . При расчетах предполагалось, что для каждого ансамбля нанодфекты имеют глубину $\langle d_i \rangle$. Ширина дефекта, т.е. величина отрезка вдоль поверхности образца по направлению сканирования, оценивалась как $h \approx 2\langle d \rangle \operatorname{tg} 35^\circ \approx 1.4 d$, а их длина — как расстояние меж-

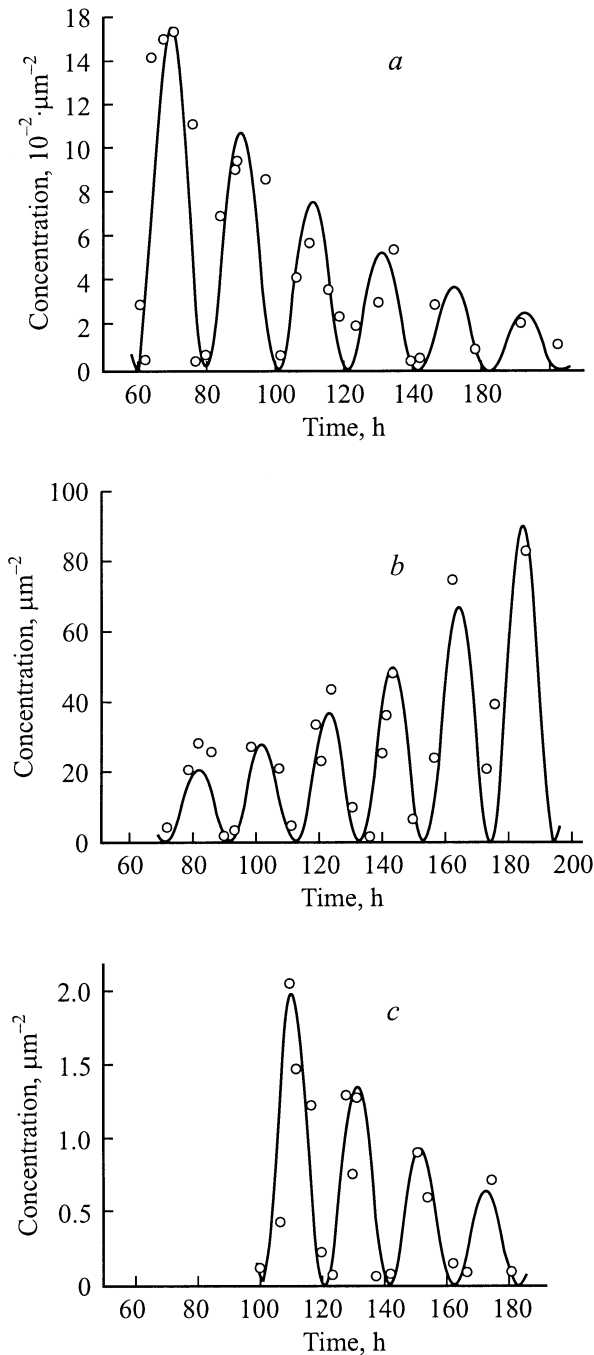


Рис. 5. Временные зависимости концентрации нанодфектов, образующих второй (а), третий (б) и четвертый (с) ансамбли.

ду сканами — $l_s \approx 100$ nm. Объем нанодфекта вычисляли как $V_d \approx l_s d^2$. Объем слоя, занятого нанодфектами i -го ансамбля, оценивали как $V_s \approx L^2 \langle d_i \rangle - \sum_{j=1}^3 L^2 \langle d_j \rangle$, где L — размер окна наблюдений — $100 \mu\text{m}$, а индекс j нумерует ансамбли кроме i -го. Расчеты показали, что максимальное значение концентрации нанодфектов в поверхностном слое молибдена составило $C_i^{\text{cr}} = (5 \pm 1)\%$ для каждого из четырех ансамблей.

В [8] было показано, что значение 5% соответствует термодинамически оптимальной концентрации нанодфектов в поверхностном слое металлов, при котором энтропия достигает максимального значения $\Delta S \approx 3k_B$. При такой концентрации среднее расстояние между двумя соседними дефектами $\langle Y \rangle$ в e раз (e — основание натуральных логарифмов) больше их среднего размера $\langle y \rangle$ [8]

$$\frac{\langle Y \rangle}{\langle y \rangle} = \frac{1}{\sqrt[3]{X_c}} = e \approx 2.7. \quad (7)$$

Многочисленные исследования процесса накопления трещин, образующихся в твердых телах (полимерах, металлах, ионных кристаллах, стеклах и горных породах) под влиянием механических напряжений [16–18], показали, что когда концентрация трещин в объеме тела достигает такого значения, при котором начинает выполняться соотношение (7), они начинают укрупняться. Описанные выше результаты показывают, что критерий укрупнения (7) справедлив не только для трещин, но и для нанометровых дефектов на поверхности Cu и Mo.

С его помощью явление осцилляций концентрации нанодфектов, образующихся в поверхностном слое молибдена, может быть объяснено следующим образом. Под действием напряжения дислокация выходит на поверхность металла. В результате агрегации атомных ступенек на ней образуются нанодфекты первого ранга. Их концентрация растет до тех пор, пока не достигнет термодинамически оптимального значения ≈ 0.05 , при котором из-за максимального беспорядка расположения нанодфектов создаются благоприятные условия для их укрупнения. Затем часть нанодфектов рассасывается, а другая — увеличивает глубину приблизительно в 3 раза и образует ансамбль нанодфектов второго ранга. Концентрация нанодфектов второго ранга растет, достигает 5%, после чего часть из них рассасывается, а другая трансформируется в нанодфекты третьего ранга, и т.д. Этот процесс термодинамически выгоден, так как энергия агрегации новых крупных нанодфектов в 3 раза меньше энергии образования старых мелких.

Механическое напряжение обуславливает образование все новых и новых порций нанодфектов первого ранга. Поэтому после превращения части из них в нанодфекты второго ранга, их концентрация вновь начинает увеличиваться, и процесс циклически повторяется.

Частота осцилляций концентрации ν , согласно теории последовательных реакций [19], связана с константой скорости k_1 образования дефектов первого ранга выражением

$$k_1 \approx 12 \nu. \quad (8)$$

В наших условиях (комнатная температура, напряжение — 800 МПа) $\nu \approx 1.3 \cdot 10^{-5}$ и $k_1 \approx 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Если нанодфекты рождаются под действием тепловых флуктуаций, энергия активации их рождения

$$U_{01} = k_B T \ln k_0/k_1 = k_B T \ln 10^{13}/k_1 \approx 100 \text{ kJ/mole}.$$

Скорость стационарной ползучести образца $\dot{\epsilon} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, откуда следует, что энергия активации стационарной ползучести на 10 kJ/mole больше,

$$U_0 = k_B T \ln 10^{13} / \dot{\epsilon} \approx 110 \text{ kJ/mole}.$$

4. Механизм укрупнения нанодфектов

В [5,8,9] образование нанодфектов было объяснено выходом на поверхность металла дислокаций из близко лежащих источников. Из описанных здесь результатов следует, что источники дислокаций в поверхностном слое нагруженного молибдена образуют агрегаты, которые располагаются делокализованно и также образуют четыре статистических ансамбля. Распределение источников по числу испущенных дислокаций в каждом из ансамблей описывается выражением (2) (с заменой параметра y на число испущенных дислокаций).

Средний размер стенок нанодфектов в ансамбле первого ранга составляет $\langle y_1 \rangle \approx 26 \text{ nm}$; они образуются при испускании $\langle y_1 \rangle / a \approx 87$ (a — параметр решетки молибдена) дислокаций агрегатами источников первого ранга. Следующий ансамбль состоит из агрегатов источников дислокаций второго ранга, испускающих $3y_1/a \approx 260$ дислокаций, третий — из агрегатов, испускающих ≈ 780 дислокаций, а четвертый — из агрегатов, испускающих ≈ 2300 дислокаций соответственно.

Приложенная к образцу нагрузка обуславливает образование источников дислокаций со скоростью, равной скорости ползучести. На два порядка быстрее из них формируются агрегаты первого ранга, затем агрегаты второго ранга и т.д.

Таким образом, в данной работе установлено, что нанодфекты на поверхности нагруженного молибдена образуют четыре статистических ансамбля. Распределение нанодфектов по размерам в каждом из ансамблей задано максимальным значением конфигурационной энтропии и описывается выражением для канонического распределения флуктуаций энергии (2). После приложения растягивающего напряжения начинает расти концентрация нанодфектов, образующих первый ансамбль. Когда она достигает термодинамически оптимального значения $\approx 5\%$, часть из них рассасывается, а другая трансформируется в нанодфекты следующего ансамбля. Приложенное к образцу напряжение непрерывно рождает нанодфекты, образующие первый ансамбль, что приводит к периодическим колебаниям концентрации нанодфектов во всех четырех ансамблях.

Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. ФТТ **38**, 2, 590 (1996); **38**, 4, 1142 (1996); **39**, 9, 1560 (1997); **40**, 12, 2180 (1998).
- [2] V.I. Vettegren, S.Sh. Rakhimov, V.N. Svetlov. Proc. SPIE **3345**, 226 (1997).

- [3] G. Welzel, J. Plessing, H. Neuhauser. Phys. Stat. Sol. (a) **166**, 3, 791 (1997).
- [4] J. Plessing, Ch. Achmus, H. Neahauser, B. Schonfeld, G. Kostorz. Z. Metallkd. **88**, 8, 630 (1997).
- [5] В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. ФТТ **40**, 4, 668 (1998).
- [6] В.И. Веттегрень, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. Неорган. материалы **35**, 6, 756 (1999).
- [7] M. Kugler, A. Hampel, H. Neuhauser. Phys. Stat. Sol. (a) **175**, 2, 513 (1999).
- [8] X.Г. Килян, В.И. Веттегрень, В.Н. Светлов. ФТТ **42**, 11, 2024 (2000); **43**, 11, 2107 (2001).
- [9] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 5, 822 (2001).
- [10] J.W. Gibbs. Elementary Principles in Statistical Mechanics. Yale Univ. Press, New Haven, CT (1902). 232 p.
- [11] B.L. Lavenda. Statistical Physics. A Probabilistic Approach. J. Wiley & Sons, Inc. N. Y. (1997). 432 p.
- [12] H.G. Kilian, R. Metzler, B. Zink. J. Chem. Phys. **107**, 12, 8697 (1997).
- [13] H.G. Kilian, M. Koepf, V.I. Vettegren. Progr. Coll. & Polym. Sci. (2001).
- [14] Н.Г. Томилин, Е.Е. Дамаскинская, В.С. Куксенко. ФТТ **36**, 10, 3101 (1994).
- [15] V. Kuksenko, N. Tomilin, E. Damaskinskaja, D. Lockner. Pure Appl. Geophys. **146**, 2, 253 (1996).
- [16] V.S. Kuksenko, V.S. Ryskin, V.I. Betehtin, A.I. Slutsker. Intern. J. Fracture Mech. **11**, 4, 829 (1975).
- [17] В.П. Тамуж, В.С. Куксенко. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Зинатне, Рига (1978). 294 с.
- [18] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования разрушения конструкционных материалов. Политехника. СПб (1993). 526 с.
- [19] Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Высш. шк., М. (1969). 432 с.