

© 1993

## ДИСЛОКАЦИОННО-ДИНАМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ

О. В. Клявин

Рассмотрены работы по обнаружению и изучению явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) — проникновения атомов или молекул внешней среды в поверхностный слой кристаллических тел в процессе их пластической деформации по зарождающимся и движущимся дислокациям.

В экспериментальных работах рассмотрен ряд закономерностей явления ДДД, исследованных на материалах с различным типом решетки и деформированных в различных газообразных ( $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ , воздух) и жидких ( $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) средах. Изложены данные, полученные на кристаллах фтористого лития, из которых следует, что явление ДДД имеет атермическую природу, а внешняя среда (атомы гелия и молекулы тяжелой воды) проникают в их поверхностный слой на глубину нескольких микрон, зависящую от типа контактирующих со средой дислокаций. Рассмотрены работы по экстракции гелия из ряда материалов, деформированных в жидком и газообразном гелии, и особенности диффузии атомов гелия в них. Приводятся результаты измерений поверхностной прочности и изучения особенностей дислокационной структуры поверхностного слоя кристаллов, связанные с условиями размножения дислокаций вблизи их поверхности и с наличием проникновения чужеродных атомов в поверхностный слой материала по движущимся дислокациям.

Излагается теоретическая модель увлечения легких примесных атомов с поверхности в объем кристалла с помощью перегибов на движущихся дислокациях. Анализируются работы по машинному моделированию атомной структуры ядер дислокаций различных типов в решетке альфа-железа и по взаимодействию движущихся дислокаций с вакансиями, собственными межузельными атомами, примесными атомами внедрения, а также взаимодействию перегибов на винтовых дислокациях с атомами гелия и углерода. Сформулированы условия, необходимые для переноса примесных атомов движущимися дислокациями.

Явление ДДД рассматривается как новый механизм массопереноса в твердых телах, на основе которого предложен новый метод введения примесей в поверхностный слой материалов и контролируемого изменения их физико-механических свойств путем деформации в среде заданного состава.

### Введение

Взаимодействие движущихся дислокаций с примесными атомами происходит как в объеме деформируемого тела, так и при его контакте с внешней средой. В последнем случае возникает физико-химическое взаимодействие атомов или молекул среды с поверхностью деформируемого тела. При этом происходит изменение механических свойств материала, которое объясняется в настоящее время разными причинами: растворением его поверхностных слоев (эффект Иоффе) [1], их окислением [2], изменением поверхностной энергии тела в присутствии поверхностно-активных веществ (эффект Ребиндера) [3].

В ряде работ [4] воздействие внешней среды на пластическую деформацию тела рассматривается совместно с влиянием его поверхности, которая, с одной стороны, является барьером для выхода дислокаций, а с другой — облегчает их выход и размножение в тонком поверхностном слое благодаря наличию сил изображения. Однако, несмотря на большое количество выполненных исследований, ряд принципиальных вопросов, касающихся физических

механизмов влияния среды на пластичность и прочность твердых тел, остается еще не выясненным. Это связано с тем, что имеется большое количество неконтролируемых параметров, механизм действия которых на физико-механические свойства поверхностных слоев материалов еще не установлен. Поэтому в настоящее время отсутствуют согласованные физические представления о причинах, определяющих особенности микропластической деформации поверхностных слоев твердых тел и их влияние на процесс макродеформации в различных средах. Этот факт существенно затрудняет прогнозирование механических свойств.

В последние годы был предложен новый подход [5-16] к пониманию механизма взаимодействия кристаллических тел с внешней средой в процессе их пластической деформации на основе явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД). Он позволяет ответить на ряд не решенных в этой проблеме вопросов и рассматривает взаимодействие внешней среды с поверхностью деформируемого тела как процесс проникновения компонентов (атомов или молекул) в кристаллическую решетку через активные центры — зарождающиеся и движущиеся дислокации, — который влияет на формирование дислокационной структуры и прочности поверхностного слоя материала и оказывает тем самым влияние на его макромеханические свойства.

В настоящей работе рассмотрены следующие вопросы: обнаружение явления ДДД и исследование ряда основных его закономерностей на материалах с разным типом структуры, деформированных в жидких (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O) и газообразных (He, N<sub>2</sub>, воздух) средах; влияние ДДД на прочность и дислокационную структуру поверхностного слоя кристаллов; машинное моделирование взаимодействия ядер движущихся дислокаций различных типов с точечными дефектами и перегибом на дислокациях с примесными атомами внедрения (He, C) в решетке альфа-железа. Проанализированы условия, необходимые для увлечения примесных атомов движущимися дислокациями. Обсуждено научное и практическое значение явления ДДД.

## 1. Проникновение внешней среды по движущимся дислокациям в кристаллические материалы в процессе их пластической деформации

### 1) Среда гелия

Монокристаллы LiF. Динамический перенос примесей по движущимся дислокациям был впервые экспериментально обнаружен на монокристаллах LiF, деформированных в модельной среде — жидком гелии [5-7]. Указанная среда была выбрана по той причине, что для нее можно исключить влияние температуры, эффектов Иоффе, Ребиндера и химическое взаимодействие с поверхностью твердого тела. В дальнейшем общность явления ДДД была подтверждена на других материалах [8], а также при 300 К на жидкой среде — тяжелой воде [11, 12].

Исследования были выполнены на монокристаллах LiF различной степени чистоты (Mg<sup>2+</sup> ~ 5·10<sup>-4</sup> и 3·10<sup>-3</sup> вес.%), деформированных сжатием ( $\epsilon = 0.5 \div 2\%$ ) со скоростью 10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> в среде жидкого и газообразного <sup>4</sup>He и <sup>3</sup>He при  $T = 1.3 \div 300$  К и для сравнения в вакууме при  $T = 4.2$  К (10<sup>-8</sup> Па) и  $T = 300$  К (10<sup>-5</sup> Па). Количественный анализ содержания гелия в кристаллах проводился на масс-спектрометре [17], чувствительность которого по <sup>4</sup>He составляла 10<sup>-9</sup> см<sup>3</sup>, а по <sup>3</sup>He — 10<sup>-14</sup> см<sup>3</sup> атомов. Количество гелия в кристаллах

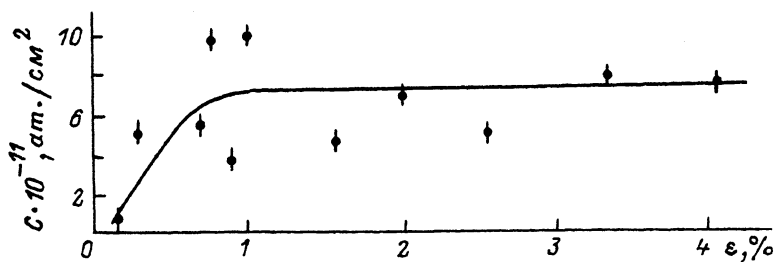


Рис. 1. Зависимость количества  $C$ , внедренного в кристаллы LiF гелия, от степени их пластической деформации при 4.2 К.

LiF, деформированных в жидком  $^4\text{He}$  при 4.2 К на 2%, оказалось равным  $10^{12}$  ат./см<sup>2</sup>. В недеформированных и предварительно деформированных при 300 К образцах, находившихся для контроля в гелиевой ванне, гелий отсутствовал. Гелий также не проникал в неподвижные дислокации, образовавшиеся при гелиевой температуре, после деформации кристаллов в вакууме.

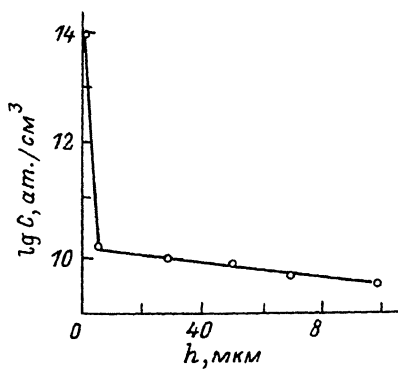
Отсюда был сделан вывод, что гелий проникает в кристаллы LiF только в процессе их пластической деформации. Зависимость количества гелия  $C$  в этих кристаллах от степени их деформации  $\epsilon$  имеет вид кривой с насыщением (рис. 1). Это связано с тем, что при малых  $\epsilon$  (на площадке текучести и вблизи нее) гелий поглощается «быстрыми» дислокациями, которые зарождаются с поверхности кристалла и двигаются в линиях и на границе полос скольжения со скоростями на 4—5 порядков выше скорости, соответствующей макродеформации образцов в целом [18]. При больших  $\epsilon$  полосы скольжения расширяются и перекрываются. Поэтому скорости движения дислокаций резко уменьшаются и вероятность проникновения атомов гелия в движущиеся дислокации понижается из-за уменьшения амплитуд колебаний атомов в ядрах дислокаций при малых скоростях [19].

Исследования показали [20], что гелий не входит в микротрещины, имевшиеся на поверхности кристаллов до начала их деформации. Гелий мог бы быть захвачен также динамическими микротрещинами, возникающими в процессе нагружения кристалла (например, при пересечении ортогональных полос скольжения), которые затем могли бы схлопнуться при его разгрузке. Однако специальные опыты, поставленные в режиме релаксации образцов, показали, что этот процесс не играл существенной роли в проникновении в них гелия.

В [7] установлено, что содержание гелия в образцах LiF, деформированных при 1.4 и 4.2 К, одинаково ( $10^{12}$  ат./см<sup>2</sup>). Таким образом, переход гелия в сверхтекучее состояние, при котором он способен проникать в мельчайшие поры и трещины, не оказал заметного влияния на проникновение гелия в кристалл. Масс-спектрометрический анализ распределения гелия по объему кристалла показал (рис. 2), что основное его количество (>90%) находится в поверхностном слое толщиной  $h = 3 \div 5$  мкм, а далее оно постепенно приближается к фону гелия в недеформированных образцах. По линейному виду зависимости  $\ln C(h)$  можно предположить, что гелий внедряется двумя механизмами: до глубины 3—5 мкм он входит в решетку в процессе деформации, а затем диффундирует на толщину до 100 мкм в процессе отогрева и выдержки образца при 300 К по механизму трубочной диффузии — вдоль дислокаций [21].

Анализ кристаллов LiF, деформированных в среде  $^3\text{He}$  при  $T = 3 \div 300$  К, позволил установить, что в жидком  $^3\text{He}$  ( $T = 3$  К,  $\rho = 0.12$  г/см<sup>3</sup>) и газообразном при  $T = 78$  К ( $\rho = 6 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) и 300 К ( $\rho = 1.5 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) количество гелия в образцах уменьшалось прямо пропорционально уменьшению плотности  $\rho$  гелия

Рис. 2. Зависимость концентрации  ${}^3\text{He}$  в кристаллах LiF, деформированных при 3 К, от расстояния  $h$  до их поверхности.



при переходе от 3 к 300 К [9]. Отсюда следует важный вывод, что процесс проникновения гелия в кристаллическую решетку имеет, вероятно, атермическую, а не термофлуктуационную природу.

Изложенные выше эксперименты указывают на то, что в микротрещинах гелий отсутствует, а в неподвижные дислокации он не проникает. Следовательно, так как гелий

проникает в кристаллы только в процессе деформации, то это явление обусловлено захватом атомов гелия с поверхности и переносом их в глубь кристаллов по зарождающимся и движущимся дислокациям.

Металлы и другие материалы. Общность явления ДДД была подтверждена на материалах с разным типом структуры: поликристаллических металлах с решеткой ГЦК (Al, Pb, Cu), ГПУ (Zn, Cd), тетрагональной (In) и на монокристаллах NaCl и CsI [12]. Гелий прочно входит в решетку исследованных материалов. Его количество оставалось постоянным при выдержке образцов в течение года на воздухе и месяца в вакууме  $10^{-5}$  Па, что указывает на неадсорбционную природу его захвата. Содержание гелия в этих материалах достигало  $10^{12}$ – $10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> в зависимости от степени их деформации. В жидком гелии был также продеформирован полимерный материал фторопласт-4 сжатием на 20% ( $T=4.2$  К) [9]. Количество гелия в нем составило  $2 \cdot 10^{12}$  ат./см<sup>2</sup>. Следовательно, гелий проникает и в эти материалы, однако, по-видимому, по дислокациям с переменным вектором Бюргера (дислокации Соммилианы [22]). Таким образом, было установлено, что гелий проникает в различные типы материалов в процессе их пластической деформации в среде жидкого гелия, в том числе и в металлы, вопреки установившемуся мнению о том, что инертные газы в них не проникают.

Экстракция гелия из деформированных материалов. Изучение кинетики выделения гелия из различных материалов позволяет получить количественные данные о механизме его диффузии в кристаллической решетке, о типе ловушек, в которых он мог находиться, а также установить связь закономерностей выделения гелия с изменением структуры материалов при их отжиге. Так, в кристаллах LiF, деформированных в жидком  ${}^3\text{He}$  (рис. 3, кривая 1), гелий начинает заметно выделяться при  $T=370$  К, а скорость его выделения имеет три хорошо разрешимых максимума ( $T=420, 480, 620$  К). Основное количество гелия выделяется в третьем пике ( $T=620$  К).

Метод изотермического отжига позволяет обнаружить [23] характерные стадии и тонкие особенности выделения гелия из кристаллов LiF (рис. 4). Оказалось, что количество прямолинейных участков соответствует количеству крупных пиков при динамическом отжиге этих же кристаллов (ср. рис. 3 и 4). Начальные точки графика на рис. 4 соответствуют газовыделению из образца в процессе его нагрева до 423 К. Все точки участка I хорошо ложатся на прямую, в то время как участки II и III представляют из себя волнообразные кривые. В ряде мест этих кривых можно построить касательные ( $\alpha$ – $\theta$ ), угол наклона которых является положительным и противоположным по знаку для участков II и III, что указывает на наличие недиффузионных процессов выделения гелия. Они могут быть связаны с выделением гелия из мелких дислокационных петель, возникающих при работе приповерхностных источников дислокаций и не захлопывающихся благодаря наличию атомов

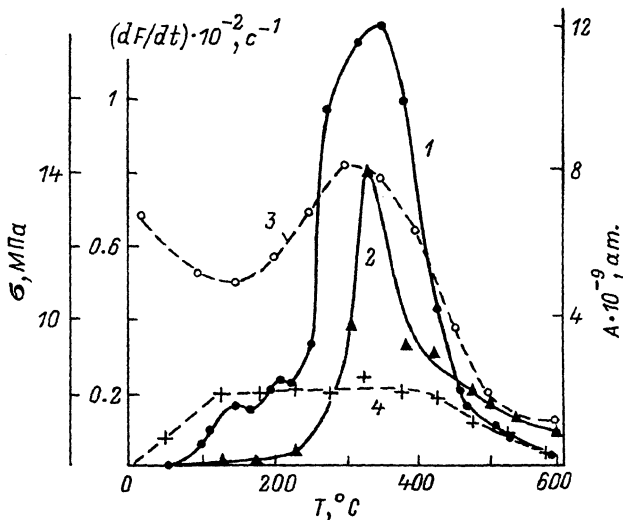


Рис. 3. Температурные зависимости выделения гелия при динамическом отжиге кристаллов LiF ( $\alpha = 1.4$  К/мин), деформированных в жидком  $^3\text{He}$ ,  $\epsilon = 0.5\%$ ,  $T = 3$  К (1); скоростей изменения плотностей краевых (2) и винтовых (4) дислокаций; предела текучести (3).

гелия в ядрах дислокаций. При отжиге эти петли легко аннигилируют, стимулируя выход атомов гелия из кристаллов как за счет трубчатой термической диффузии, так и за счет диффузии по междоузлиям, вакансиям и бивакансиям.

Анализ кривых позволил рассчитать коэффициенты диффузии для первых трех пиков [7] и вычислить энергии активации, ответственные за их появление:  $E_1 = 0.32$ ,  $E_2 = 0.63$ ,  $E_3 = 0.43$  эВ. Величина  $E_1$  указывает на межузельный механизм миграции гелия [24], хотя и не исключена возможность его диффузии и по бивакансиям [25]. Из [26] следует, что значение  $E_2$  соответствует миграции гелия по моновакансиям. Величина  $E_3 > E_2$ , но меньше  $E_1$ . Следовательно, выделение гелия в III пике, вероятно, связано с перестройкой

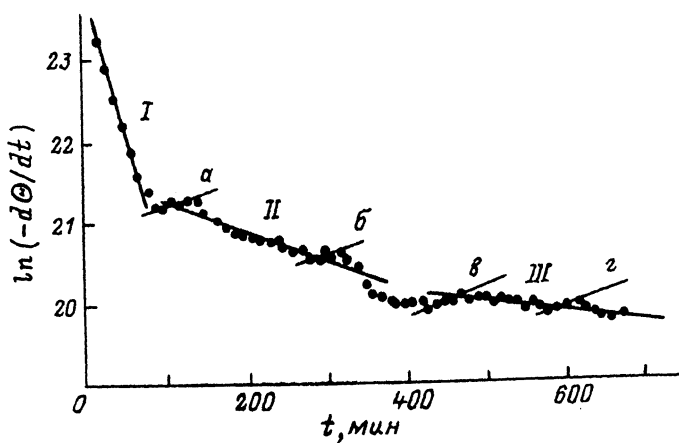


Рис. 4. Изменение скорости выделения  $^3\text{He}$  из кристалла LiF, содержащего  $3 \cdot 10^{12}$  ат./см $^2$  гелия, при его изотермическом отжиге ( $T = 423$  К).

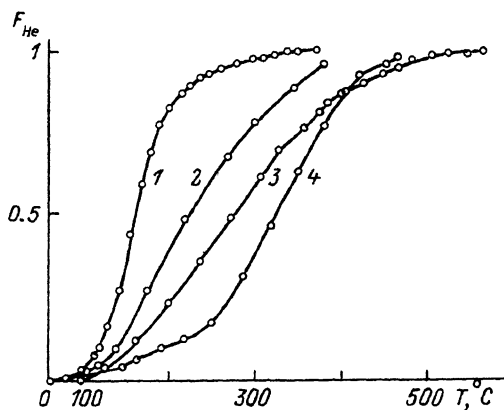


Рис. 5. Зависимость доли выделившегося  $^3\text{He}$  от температуры для NaCl (1), Pb (2), Cu (3), LiF (4) в режиме динамического отжига.

дислокационной и примесной структуры в кристаллах LiF при  $T = 620\text{ K}$  (см. ниже).

Отметим следующие особенности выделения гелия при динамическом отжиге различных типов материалов, деформированных в жидком  $^3\text{He}$ . Заметное уменьшение скорости выделения гелия для этих материалов наблюдается при существенно разных температурах (рис. 5). Наиболее

прочно гелий удерживается в LiF и слабее всего в NaCl. Металлы Pb и Cu занимают промежуточное положение. Все кривые газовыделения имеют S-образный вид, указывающий в основном на три стадии экстракции гелия. Для LiF первая стадия простирается примерно до  $250^\circ\text{C}$ . На ней происходит отжиг винтовых дислокаций (рис. 5, кривая 1), а также перестройка примесной структуры кристаллов, сопровождающаяся увеличением числа вакансий в решетке, по которым может диффундировать гелий. Вторая стадия ( $T = 250\div 400^\circ\text{C}$ ) характеризуется максимальной скоростью выделения гелия. Она лимитируется процессом объемной диффузии [27] и обусловлена помимо перестройки примесной фазы Судзуки в более стабильную с выделением избытка вакансий [28], также отжигом ловушек гелия — краевых дислокаций (рис. 3, кривая 2). Эта стабильная фаза выделяется в виде  $\text{MgF}_2$ , причем центрами ее зарождения могут служить дислокации. Указанный процесс сопровождается увеличением плотности кристаллов [29] и повышением их предела текучести (рис. 3, кривая 3). Третья стадия ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) обусловлена выделением гелия из более глубоких ловушек, например пор. Эта стадия у NaCl больше, чем у LiF, вероятно, по причине большего параметра решетки, облегчающего образование пузырьков гелия. Необходимо также учитывать, что характер диффузии гелия, находящегося в тонком поверхностном слое, где подвижность, количество и скорость отжига дефектов гораздо выше, чем в объеме кристалла, может сильно отличаться от объемной диффузии [30]. Из свинца около 20% гелия выделяется при температуре на  $200\text{—}300^\circ\text{C}$  выше плавления. По-видимому, эта часть гелия находится в более глубоких ловушках и собрана в виде скоплений пузырьков, не способных диффундировать к поверхности. Выделение гелия из металлов может определяться также и изменением состояния точечных дефектов и их скоплений, возникших при пластической деформации [31].

Сопоставление кривых выделения гелия из кристаллов LiF с кривыми изменения в них плотности дислокаций привело к обнаружению корреляции между долей выделившегося гелия  $F_{\text{He}}$  и относительным уменьшением (долей) плотности дислокационных ямок травления в краевых  $F_{N_k}$  и винтовых  $F_{N_b}$  полосах скольжения при их динамическом отжиге (рис. 6). Указанная корреляция прослеживается для краевых дислокаций во всем интервале температур отжига (ср. кривые 1, 2), а для винтовых — лишь до  $T \leq 250^\circ\text{C}$  (ср. кривые 3, 4). Изотермический отжиг образцов показал [13], что при  $T = 150$  и  $210^\circ\text{C}$  гелий выделяется лишь из винтовых дислокаций и обнаруживается линейная связь между  $F_{\text{He}}$  и  $F_{N_b}$ . При  $300^\circ\text{C}$  эта зависимость фиксируется уже лишь для краевых дислокаций, так как гелий из винтовых уже выделился. Из сравнения кривых 1, 2 на рис. 3 видно, что III основной пик выделения гелия совпадает по температуре с

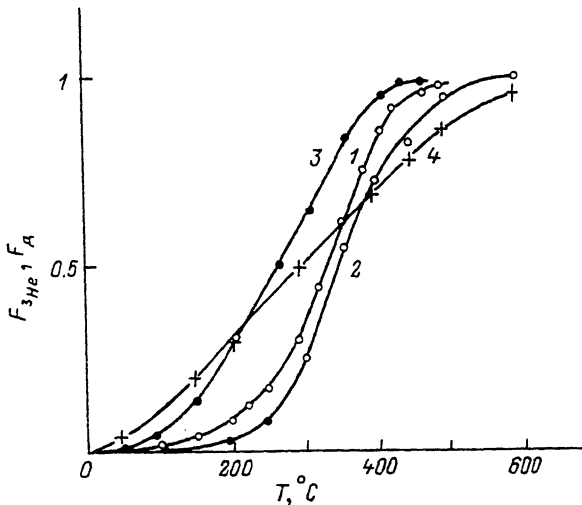


Рис. 6. Температурная зависимость доли  $F_{\text{He}}$  выделившегося  $^3\text{He}$  из краевых (1) и винтовых (3) полос скольжения и доли  $F_D$  отожженных краевых (2) и винтовых (4) дислокаций для кристаллов LiF.  $\alpha = 1.6$  К/мин.

максимальной скоростью уменьшения  $dF/dt$  в них плотности краевых дислокаций. Эти данные наряду с рис. 6 подтверждают вывод о том, что основное количество гелия содержится не в винтовых, а в краевых дислокациях, которые являются более «проницаемыми» для гелия, чем винтовые. Этот факт находит разумное объяснение: ядро краевой дислокации в кристаллах LiF содержит две лишние полуплоскости, что увеличивает его размер, и представляет собой более искаженную атомную конфигурацию по сравнению с симметричным ядром винтовой дислокации [32].

Таким образом, выделение гелия из кристаллов LiF ускоряется благодаря аннигиляции дислокаций при их отжиге. Гелий может также переходить из дислокаций в объем кристалла и диффундировать к его поверхности по вакансиям (деформационным и примесным) и междоузлиям. В [15] было обнаружено влияние типа движущихся дислокаций на характер выделения гелия, поглощенного ими в процессе пластической деформации.

На рис. 7 приведены кривые экстракции  $^3\text{He}$  с боковых граней кристалла LiF, содержащих либо только краевые полосы скольжения (КПС), либо винтовые полосы скольжения (ВПС). Как видно, кинетика выделения гелия из ВПС заметно отличается от КПС: кривые являются совокупностью ряда крупных и мелких пиков, причем каждый из мелких пиков определяется меньшим количеством гелия ( $10^7$ – $10^8$  ат.), чем для КПС ( $10^9$ – $10^{10}$  ат.). Малая ширина этих пиков, а также непостоянство их амплитуды и температуры появления указывают на их недиффузионный характер. Согласно [15], число аннигилирующих дислокаций, дающих один узкий взрывной пик выделения гелия, может составлять  $10^3$ – $10^5$ . В КПС содержание гелия оказалось на два порядка выше ( $10^{12}$  ат./см $^2$ ), чем в ВПС, а основное количество гелия выделяется при более высоких температурах по сравнению с ВПС (ср. кривые 1–4). В [15] изучены закономерности выделения из кристаллов LiF гелия, введенного различными методами (диффузии, пластической деформации и облучения ионами гелия). Показано, что спектры выделения гелия имеют различный характер и зависят от метода его введения. Наиболее низкотемпературные ловушки для гелия обнаруживаются при введении его методом ДДД (интервал температур выделения 320–620 К), далее следуют методы диффузии (320–1120 К) и облучения (750–970 К). По спектрам вы-

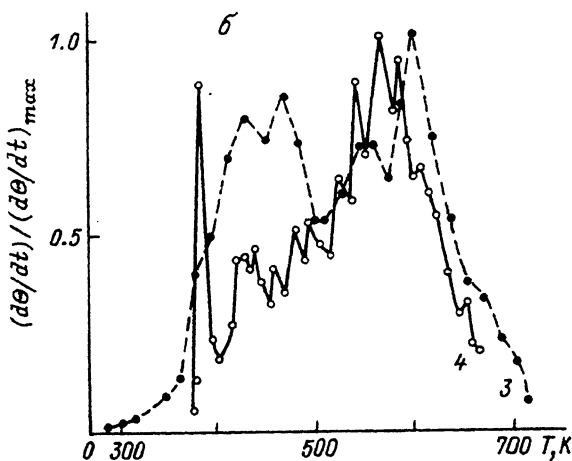
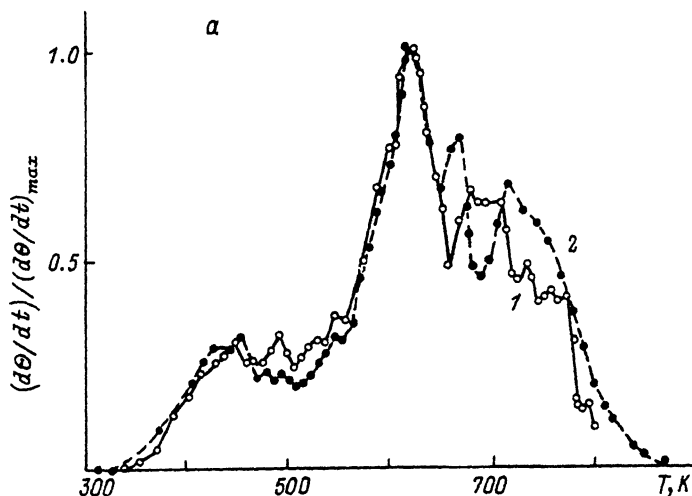


Рис. 7. Скорость  $d\Theta/dt$  выделения  $^3\text{He}$  из кристаллов LiF, деформированных на 0.5% в  $^3\text{He}$  при 3 К и содержащих только краевые (а) или винтовые (б) дислокации.

$\alpha$  (К/мин),  $C$  (ат./см<sup>2</sup>): 1—0.78,  $1.9 \cdot 10^{12}$ ; 2—0.78,  $1.5 \cdot 10^{12}$ ; 3—1.62,  $3 \cdot 10^{10}$ ; 3—1.62,  $3 \cdot 10^{10}$ ; 4—0.78,  $4.4 \cdot 10^9$ .

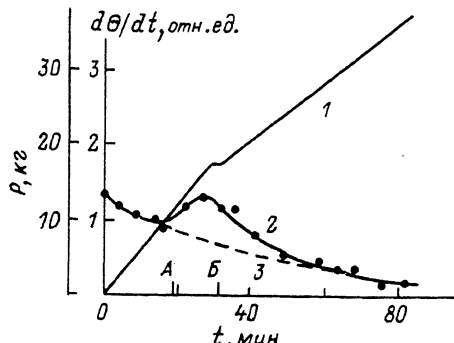
деления гелия можно решать и обратную задачу — судить о механизмах его проникновения в кристаллы LiF и другие материалы.

Если атомы гелия переносятся в поверхностный слой кристаллов движущимися дислокациями, то можно думать, что они могут выноситься также дислокациями при повторной деформации кристалла в вакууме. Этот процесс действительно имеет место [14]. В этой работе образец LiF деформировался по одной системе плоскостей сжатия до конца площадки текучести в атмосфере газообразного  $^3\text{He}$  при 300 К. Из рис. 8 видно, что на фоне монотонного уменьшения скорости выделения гелия, происходящего за счет его термодесорбции при 300 К, на площадке текучести и вблизи нее имеется широкий максимум. В дальнейшем вплоть до разрушения образца гелий из него практически не выделялся. Начало экстракции гелия приходится на область, соответствующую оптическому пределу упругости (напряжению зарождения полос скольжения). Соответствие пика механической экс-



Рис. 8. Диаграмма сжатия кристалла LiF в вакууме (1), кривые скорости выделения из него  ${}^3\text{He}$  в процессе деформации (2) и термодесорбции при 300 К (3).

А — оптический предел упругости, Б — предел текучести.



тракции гелия пределу текучести кристалла обусловлено тем обстоятельством, что при этом уровне напряжений вновь зарождающиеся «свежие» дислокации, не содержащие гелий, динамически взаимодействуют с неподвижной сеткой дислокаций, заполненных атомами гелия, что приводит к его выделению через подвижные дислокации. Однако активный объем взаимодействия указанных дислокаций невелик, так как доля подвижных дислокаций в краевых полосах скольжения в кристаллах LiF мала (10—20%) [33]. Поэтому количество выделяющегося при деформации кристалла гелия в вакууме невелико (несколько процентов). За площадкой текучести интенсивность выделения гелия уменьшается, поскольку образец деформируется уже гомогенно и дислокации двигаются с малыми скоростями. Не исключено также, что атомы гелия выносятся из кристалла мелкими приповерхностными дислокационными петлями, содержащими гелий.<sup>1</sup>

Итак, наличие максимума выделения гелия при деформации кристаллов LiF в вакууме связано с гетерогенностью в них процесса скольжения на уровне предела текучести и совпадает с максимальной интенсивностью его поглощения при деформации этих же кристаллов в жидком гелии в том же диапазоне напряжений. Следовательно, движение дислокаций не только обеспечивает массоперенос гелия в кристаллы с помощью явления ДДД, но и может приводить к его экстракции тем же механизмом.

Внедрение гелия в решетку кристаллов LiF при  $T = 1 \div 4$  К не может осуществляться с помощью его термической диффузии. Оценка коэффициента объемной диффузии гелия по междоузлиям, согласно [26], дает

$$D = x^2/36t,$$

где  $t$  — время работы полосы скольжения,  $x$  — глубина проникновения гелия. При  $x = 5$  мкм и  $t = 10^{-2}$  с для LiF при 4.2 К [34] он составляет около  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, что соответствует значению  $D_v$  при температуре плавления LiF. Это значение на 400 порядков выше величины  $D_v$ , полученной в предположении термической диффузии гелия при 4 К

$$D_v = D_0 \exp [U/\kappa T],$$

где, согласно [7], для гелия  $D_0 = 10^{-6}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>,  $U = 0.32$  эВ. Если считать, что коэффициент диффузии по неподвижной дислокации на 5—6 порядков выше, чем  $D_v$  [35], то и в этом случае при 4 К он также весьма мал.

## 2) Среда тяжелой воды

Общность явления ДДД была также экспериментально доказана на примере неквантовой жидкости — тяжелой воды [12]. Деформация кристаллов LiF в D<sub>2</sub>O

<sup>1</sup> Выходу гелия из дислокаций способствует также наличие большого градиента его концентрации на границе кристалл—вакуум, который имеет знак, обратный по сравнению со знаком градиента при деформации кристалла в среде гелия.

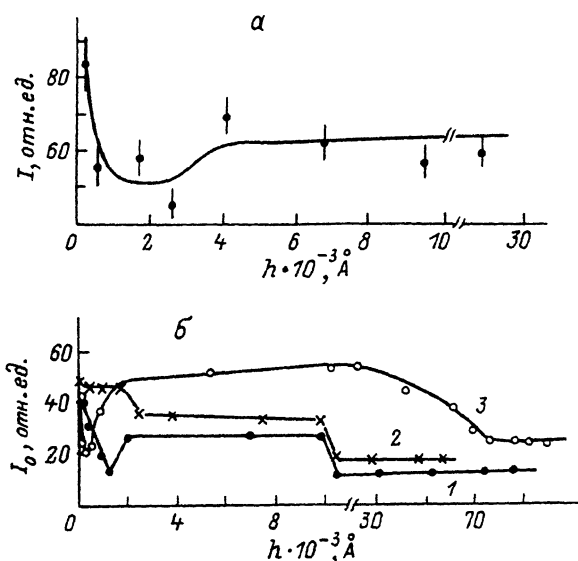


Рис. 9. Изменение величины пика  $D_2O^+$  в поверхностном слое кристаллов LiF.

*a* — недеформированный образец, среда  $D_2O$ , выдержка 14 мин; *б* — деформированный образец для полос скольжения: винтовая,  $\epsilon = 7\%$  (1); краевая,  $\epsilon = 3\%$  (2); краевая,  $\epsilon = 7\%$  (3).

осуществлялась при 300 К сжатием по одной системе плоскостей для разделения типа дислокаций, контактировавших со средой в процессе деформации. Методом вторичной ионной масс-спектрометрии в режиме регистрации (+) ионов снимались кривые распределения интенсивности  $I_0$  пика  $D_2O^+$  по толщине  $h$  поверхностного слоя кристаллов. Кривая  $I_0(h)$  для недеформированных образцов имеет немо- нотонный характер (рис. 9, *a*), а максимальные значения  $I_0$  достигаются очень близко к поверхности кристалла (30 нм). Оценка [36] расстояния, на которое могут диффундировать молекулы  $D_2O$  за счет их химического взаимодействия с поверхностью в недеформированные кристаллы LiF, показывает хорошее совпадение с рис. 9, *a*.

Измерения высоты пика  $D_2O^+$  на деформированных образцах показали, что глубина проникновения молекул  $D_2O$  в винтовые полосы скольжения составляет около 1.5 мкм (рис. 9, *б*, кривая 1). При этом вблизи поверхности кристалла регистрируется максимальная высота пика, затем наблюдается минимум и далее концентрация молекул  $D_2O$  снова повышается. Вероятно, в этом случае мы имеем дело с частичным наложением кривой  $I_0(h)$  для недеформированного образца на таковую для деформированного. Не исключено также, что молекулы  $D_2O$  на поверхности кристалла LiF гидратируются на ионы  $D^+$  и  $OD^-$ , которые проникают отдельно в его поверхностный слой на различную глубину вследствие их различной химической активности, массы и размеров. Этот процесс может привести к неравномерному распределению молекул  $D_2O$  по поверхностному слою кристаллов. Однако это предположение требует экспериментальной проверки путем снятия масс-спектров в режиме регистрации (+) и (-) ионов. Из сравнения кривых на рис. 9, *a, б* видно, что молекулы  $D_2O$  проникают в винтовые полосы скольжения на глубину, примерно в 50 раз большую (1.5 мкм), чем в недеформированные образцы (0.03 мкм).

Из кривых 1, 2 на рис. 9, *б* следует, что с ростом степени деформации кристаллов глубина проникновения молекул  $D_2O$  в краевые дислокации возрастает в пять раз (с 1.5 до 7.5 мкм). При этом концентрация  $\Delta\Theta$  (площадь под кривой  $I_0(h)$ ) мо-

лекул  $D_2O$  в полосах скольжения увеличивается в шесть раз, а плотность дислокаций в них — лишь в два раза. Отсюда следует, что  $\Delta\Theta$  коррелирует с глубиной проникновения молекул  $D_2O$  в дислокации, а не с их плотностью. Этот факт указывает на то, что рост концентрации молекул  $D_2O$  в краевых полосах скольжения обусловлен в основном не повышением в них плотности дислокаций, а заполнением последних по длине молекулами  $D_2O$ . В свою очередь этот вывод позволяет думать, что роль динамических эффектов (подвижности дислокаций), обуславливающих заполнение дислокаций примесями в процессе их движения, играет определяющую роль при взаимодействии дислокаций с внешней средой. Сравнение кривых на рис. 9, б показывает, что при одинаковой степени деформации кристаллов (7%) как глубина проникновения, так и концентрация молекул  $D_2O$  в винтовых полосах существенно меньше по сравнению с краевыми (соответственно в 5 и 12 раз). Этот факт говорит о большом значении типа движущихся дислокаций в механизме поглощения ими молекул  $D_2O$ , который определяется структурой их ядер.

### 3) Дислокационная структура и прочность поверхностного слоя кристаллов

Данные, приведенные выше, показывают, что гелий и тяжелая вода проникают в поверхностный слой кристаллов LiF в процессе их деформации. Естественно ожидать поэтому влияния этого эффекта на дислокационную структуру и прочность поверхностного слоя кристаллов.

Дислокационная структура. Среда гелия. В [8] измерялись плотности дислокационных ямок травления (ДЯТ) в ВПС ( $N_b$ ) по толщине кристаллов  $h$ , деформированных в жидком  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ . Они оказались для среды  $^4\text{He}$  ( $T = 1.3$  К) минимальными на наружной поверхности кристалла (рис. 10, кривая 1), затем возрастали в два раза на расстоянии до 10 мкм и далее практически не менялись по всему его сечению. При этом имело место немонотонное изменение значений  $N_b$ , что обусловлено наличием особенностей разномножения дислокаций, в которые проникает гелий, вблизи поверхности кристалла [37]. Характер зависимостей  $N_b(h)$  и величины падения  $N_b$  вблизи поверхности кристаллов, деформированных в жидком  $^4\text{He}$  при 4.2 и 1.3 К и в  $^3\text{He}$  при 3 К, сохраняется приблизительно одинаковым (ср. кривые 1—3), хотя немонотонность кривой в  $^3\text{He}$  выражена слабее и простирается на большее расстояние. Для кристаллов, деформированных в парах  $^4\text{He}$ , было обнаружено лишь незначительное понижение значений  $N_b$  вблизи их поверхности (кривая 4). Количество гелия в таких образцах было на три порядка меньше, чем для погруженных в жидкий гелий. Для кристаллов, деформированных в вакууме при 4.2 К и в газообразном  $^4\text{He}$  при 20 К (кривые 5, 6),  $N_b = \text{const}$  по всему их сечению.

Эти данные указывают на резкое ослабление интенсивности проникновения гелия в деформируемые кристаллы при переходе его в газообразное состояние и коррелируют с уменьшением количества гелия

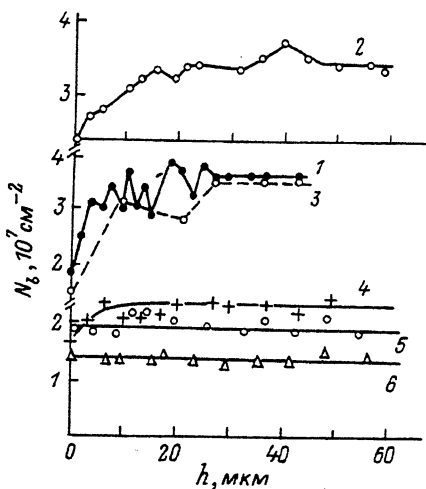


Рис. 10. Зависимости  $N_b(h)$  для кристаллов LiF, деформированных на 0.5% в различных средах.

1 — 1.3 К, жидкий  $^4\text{He}$ ; 2 — 3 К, жидкий  $^3\text{He}$ ; 3 — 4.2 К, жидкий  $^4\text{He}$ ; 4 — 4.2 К, газообразный  $^4\text{He}$ ; 5 — 4.2 К, вакуум; 6 — 20 К, газообразный  $^4\text{He}$ .

в деформированных образцах при переходе от жидкого к газообразному гелию. Плотность ДЯТ в КПС  $N_k$  является постоянной и одинаковой для кристаллов, деформированных как в жидком  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ , так и в вакууме при 4.2 К [8]. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Процесс размножения дислокаций в ГЦКИ кристаллах осуществляется, как правило, механизмом двойного поперечного скольжения. Поэтому КПС в основном состоят из краевых диполей [33]. В этом случае значения  $N_k$  и  $N_b$  должны были бы изменяться коррелированным образом. Однако величины  $N_k$  остаются постоянными для кристаллов LiF, деформированных в жидком гелии. Этот факт может быть объяснен следующим образом. При гелиевых температурах в этих кристаллах на начальных стадиях деформации возникает большое число полос и линий скольжения [18], в которых имеются подвижные скопления краевых дислокаций одного знака. Последние и поглощают гелий. Это приводит к их остановке и прекращению работы приповерхностных дислокационных источников, а следовательно, к понижению величин  $N_k$ . Однако значительная погрешность их измерений ( $\pm 20\%$ ) не позволила обнаружить этот эффект, так как количество подвижных дислокаций в КПС мало.

Помимо средних значений величин  $N_k$  и  $N_b$  в поверхностном слое кристаллов LiF изучались также [10] закономерности парного (как наиболее типичного) распределения ДЯТ в КПС и ВПС по расстояниям между ямками травления в парах и углом между ними и направлением скольжения. Исследовано также расположение их относительно друг друга, ибо поведение дислокаций и способность их к размножению зависят не только от средней плотности, но и от характера их распределения в кристаллах [33].

Для КПС при деформации кристаллов в вакууме  $T = 4.2$  К на фоне всех углов ( $0-180^\circ$ ) были обнаружены характерные углы  $45^\circ$  и  $135^\circ$ , соответствующие краевым диполям как наиболее выгодным энергетическим конфигурациям. Для кристаллов, деформированных в жидком гелии при 4.2 К, возникает новая равновесная конфигурация под углом  $90^\circ$ . Она также является энергетически выгодной. Распределения по углам пар ямок травления в ВПС качественно не отличаются от КПС, но в вакууме возникает дополнительный максимум для угла  $90^\circ$ , который отсутствует для КПС. Его наличие обусловлено появлением винтовых диполей, расположенных в плоскостях типа (100). Парное расположение ямок травления под углами  $45^\circ$  и  $135^\circ$  говорит о наличии диполей, расположенных в плоскостях типа (111).

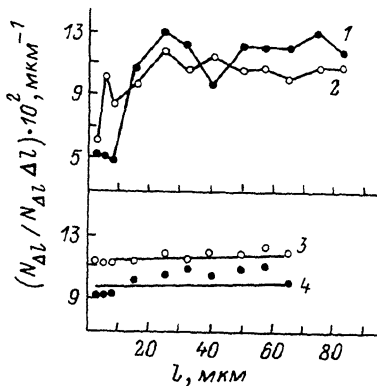
Таким образом, среда жидкого гелия приводит к изменению геометрии поперечного скольжения для винтовых дислокаций. При этом число выбросов винтовых дислокаций в плоскости поперечного скольжения типа (111) и (100) уменьшается в два раза и коррелирует с таким же падением величин  $N_b$  в поверхностном слое кристаллов, деформированных в жидком гелии [10]. Показано также, что распределения ДЯТ в ВПС, полученных в вакууме, и в КПС, полученных в вакууме и в жидком гелии, не согласуются с независимым по Пуассону [37], что указывает на их неслучайное распределение. Некоррелированному расположению винтовых дислокаций в жидком гелии, вероятно, способствует их закрепление атомами гелия, отсутствующее для образцов, деформированных в вакууме.

Итак, среда жидкого гелия тормозит процесс размножения винтовых дислокаций вблизи поверхности кристаллов LiF и оказывает значительное влияние на характер их парного распределения. Атомы гелия, проникая в движущиеся дислокации, являются настолько мощными стопорами, что они закрепляют дислокации и препятствуют их размножению. Этот эффект приводит к понижению плотности винтовых дислокаций, а следовательно, к разупрочнению поверхностного слоя кристаллов.

Влияние среды жидкого гелия на дислокационную структуру кристаллов LiF четко обнаруживается также по отсутствию краевого эффекта — падения величин  $N_b$  вблизи поверхности, параллельной вектору Бюргерса [10] (рис. 11). В этом случае влияние силы изображения, действующей со стороны поверхности на

Рис. 11. Распределение относительного изменения плотностей винтовых дислокаций на единицу длины  $\Delta l$  полосы скольжения по ее длине у поверхности, параллельной вектору Бюргерса, в кристалле LiF.

1, 4 — высокочистый; 2, 3 — стандартный. 1, 2 — вакуум; 3, 4 — 4.2 К, жидкий  $^4\text{He}$ .



винтовые дислокации, может компенсироваться торможением дислокаций на атомах гелия [38], в то время как для образцов, деформированных в вакууме, наблюдается падение величин  $N_b$  в два раза, что согласуется с теоретическими оценками этого эффекта [39].

Однако остается неясным: почему гелий проникает лишь в поверхностный слой кристалла? Вычисление критической длины приповерхностного дислокационного источника Франка—Рида, работающего при 4.2 К на уровне предела текучести, показало [10], что для кристаллов LiF она равна примерно 2 мкм и практически совпадает с глубиной проникновения гелия в кристалл (3—5 мкм). Дислокационные петли, зарождающиеся с поверхности или выходящие из внутреннего объема кристалла, заполняются атомами гелия, но не на всей их длине, а только на расстоянии, равном длине дислокационного сегмента от наружной поверхности кристалла до первого стопора, на котором задерживается дислокация при своем движении. Расстояние между стопорами определяется исходной примесной структурой материала. Для кристалла LiF такой примесью стопором является двухвалентный магний. По порядку величины это расстояние совпадает с длиной дислокационного источника, если считать, что магний находится в виде комплексов, состоящих из десятков ионов  $\text{Mg}^{2+}$  [10].

Нижеприведенная оценка показывает, что имеет место совпадение экспериментально измеренной глубины проникновения гелия в кристаллы LiF и вычисленной в предположении, что атомы гелия, попавшие в дислокации, располагаются в ряд по дислокационной трубке. Имеем

$$h = \Theta b / \rho,$$

где  $\Theta$  — количество гелия, отнесенное к единице площади поверхности кристалла, контактировавшей с жидким гелием;  $b$  — вектор Бюргерса;  $\rho$  — плотность ДЯТ на наружной поверхности кристалла. Принимая  $b = 2.96 \cdot 10^{-8}$  см и для 4.2 К значение  $\rho \approx 0.2 N_k \approx N_b = 3 \cdot 10^7$  см $^{-2}$ ,  $\Theta = 10^{12}$  ат./см $^2$ , имеем  $h = 10$  мкм, что неплохо совпадает с экспериментом.

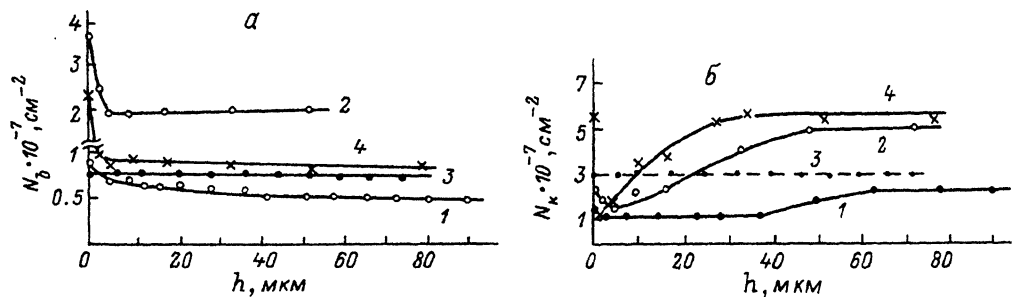


Рис. 12. Изменение плотностей дислокационных ямок травления в винтовых (а) и краевых (б) полосах скольжения в поверхностном слое кристаллов LiF, деформированных на 2% по одной системе плоскостей в различных средах.

1 —  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 — воздух, 3 — вакуум, 4 —  $\text{D}_2\text{O}$ .

Среда  $\text{H}_2\text{O}$ . Зависимости  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  для среды воздуха и  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллах LiF качественно подобны [40] (рис. 12). Однако имеются количественные различия в характере кривых: плотности ДЯТ в ВПС для образцов, деформированных в воде, перестают меняться и выходят на постоянное значение на расстоянии, на порядок больше (60 мкм) от наружной поверхности кристалла по сравнению с воздушной средой (ср. кривые 1, 2). Для КПС наблюдается аналогичный эффект увеличения толщины поверхностного слоя, с которого кривые  $N_k(h)$  выходят на постоянный уровень, но это повышение не столь велико (ср. кривые 1, 2 на рис. 12, б).

Среда  $\text{D}_2\text{O}$ . Характер зависимостей  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  для этой среды качественно не меняется, но количественные изменения этих кривых имеют характер, противоположный тому, который наблюдался в обычной воде в сравнении с воздухом (ср. кривые 4 на рис. 12, а, б). При этом существенно возрастает локализация процесса размножения дислокаций вблизи поверхности кристалла: наблюдается значительное повышение (до 5 раз) величин  $N_k$  и  $N_b$  вблизи наружной поверхности кристалла на очень малом расстоянии (порядка 2—3 мкм), а кривые  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  выходят на постоянный уровень на расстоянии, соответственно в два раза и в 10 раз меньшем, чем для образцов, деформированных в среде  $\text{H}_2\text{O}$  (ср. кривые 1, 4).

В среде  $\text{H}_2\text{O}$  изменение плотностей ДЯТ в КПС и ВПС обнаруживается в значительно более толстом слое, чем в среде  $\text{D}_2\text{O}$  (рис. 12). Действие среды воздуха на зависимости  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  является промежуточным между средами  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее сильное изменение величин  $N_k$  и  $N_b$  наблюдается для кристаллов, деформированных в  $\text{D}_2\text{O}$ , затем на воздухе, и самое слабое изменение наблюдается в  $\text{H}_2\text{O}$ . Несовпадение кривых  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  для сред  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , вероятно, обусловлено различием в поглощении молекул  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  движущимися дислокациями по причине неодинаковой химической активности этих сред.

Газообразные среды. Зависимости  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$ , полученные для кристаллов LiF при 300 К в среде сухого азота ( $f = 6\%$ ), по своему характеру не отличались от таковых во влажном воздухе ( $f = 40 \div 60\%$ ), но величина падения  $N_k$  вблизи поверхности кристалла резко уменьшалась, а значения  $N_b$  возрастали слабее, чем во влажном воздухе. В сухом гелии значения  $N_k$ , наоборот, увеличивались вблизи наружной поверхности, а зависимость  $N_b(h)$  отсутствовала вовсе. У образцов, выколотых в сухом азоте и деформированных в нем при 300 К, зависимости  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  отсутствовали. Данные работы [41] указывают на влияние предварительно адсорбированных молекул воды на поверхности кристаллов, выколотых во влажном воздухе. Эти молекулы, взаимодействуя с подвижными дислокациями, приводят к дополнительному их размножению в поверхностном слое кристаллов. Раскол в вакууме кристаллов, деформированных на воздухе, в жидком гелии и азоте, не приводит к изменению значений  $N_b$  вблизи их поверхности скола, в то время как раскол их на воздухе в отличие от [42] дает зависимости  $N_b(h)$ , подобные кристаллам, деформированным на воздухе. Эти результаты говорят о влиянии среды воздуха на размножение дислокаций в поверхностном слое кристаллов при их расколе, которые движутся и размножаются вблизи поверхности при прохождении магистральной трещины через полосы скольжения благодаря высокой концентрации напряжений в ее вершине.

В [43] обнаружено, что зависимости  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  в деформированных кристаллах LiF имеют разный вид, если их снимать на воздухе со свежесколотой или состаренной в течение часа поверхности образцов. После старения образца толщина слоя, в котором происходит изменение плотностей дислокаций, уменьшается в два раза по сравнению с образцом, имеющим свежесколотую поверхность. Полученный результат объясняется наличием кинетики образования двойного электрического слоя на границе кристалл—среда, влияющей на глубину проникновения примесей из внешней среды в кристалл и характер зарождения и размножения дислокаций в его поверхностном слое.

Рис. 13. Зависимости микротвердости  $H$  от нагрузки  $P$  для кристаллов LiF.

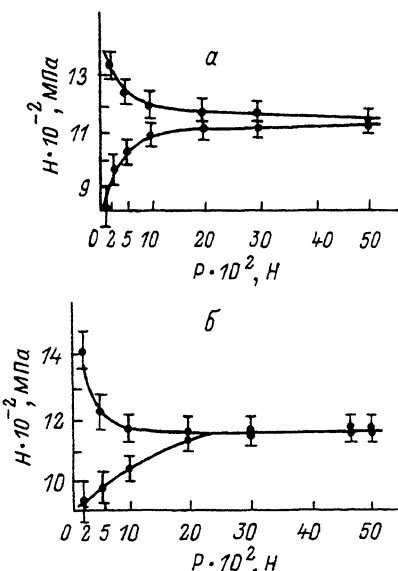
$a$  — сухой (1) и влажный (2) воздух  $b$  — сухой азот (1) и сухой гелий (2).

Сложный, с наличием минимума, вид кривых  $N_k(h)$  для кристаллов LiF в упрочняющих их поверхностный слой средах (воздух,  $H_2O$ ,  $D_2O$ ) объясняется с помощью модели источника дислокаций, работающего с поверхности или вблизи нее [43]. Возникает «дебрис» слой, состоящий из коротких дислокационных петель, число которых растет до тех пор, пока источник не запирается обратными напряжениями. Этот слой с повышенной плотностью дислокаций препятствует выходу дислокаций, рождающихся в объеме и идущих к поверхности, и приводит к появлению области с пониженной плотностью дислокаций при переходе к объему кристалла.

Существенное влияние состава среды на размножение дислокаций в поверхностном слое кристаллов позволяет сделать вывод, что корректные измерения плотности дислокаций в деформированных материалах следует проводить путем снятия зависимостей  $N_k(h)$  и  $N_b(h)$  до расстояний, на которых влияние среды исчезает и эти величины перестают меняться. Описанные выше особенности дислокационной структуры поверхностного слоя кристаллов LiF отсутствуют при деформации их в вакууме. Отсюда следует, что они связаны не с особой ролью и свойствами поверхности как таковой (ее геометрией, изменением параметра решетки, повышенной дефектностью атомных слоев вблизи поверхности, наличием сил изображения и т. д.) [44], поскольку специфические свойства поверхности в присутствии химически не активных сред практически не меняются, а с воздействием этих сред на процесс деформации поверхностного слоя кристаллов через движущиеся дислокации. Это воздействие простирается на расстояние, существенно превышающее толщину слоя, где имеет место влияние его свободной поверхности, составляющее несколько межатомных расстояний.

Прочность поверхностного слоя. Количественной мерой поверхностной прочности материала может служить его микротвердость [45]. В [41, 46] изучалось влияние газообразных сред ( $He$ ,  $N_2$ , воздух) и жидких ( $D_2O$ ) [39] на микротвердость ( $H$ ) кристаллов LiF при 300 К. Для недеформированных кристаллов обнаружено влияние влажности воздуха на вид зависимости  $H$  от нагрузки  $P$ . Имеется критическая величина влажности ( $f = 21 \div 24\%$ ), ниже которой наблюдается изменение знака зависимости  $H(P)$  (рис. 13,  $a$ ). Причина понижения микротвердости во влажном воздухе связана скорее всего с хемадсорбцией и гидратацией молекул воды на поверхности кристаллов и их влиянием на размножение дислокаций в поверхностном слое материала за счет проникновения молекул  $H_2O$  (или  $H^+$  и  $OH^-$ ) в движущиеся дислокации.

Установлено влияние состава газа на вид зависимости  $H(P)$  (рис. 13,  $b$ ). В сухом гелии наблюдается падение значений  $H$ , а в сухом азоте наблюдается, наоборот, их возрастание с уменьшением  $P$ . Показано, что предел текучести поверхностного слоя кристаллов LiF в сухом гелии меньше, чем в сухом азоте, что коррелирует с изменением величин  $H$  в указанных средах. Зависимость  $H(P)$  для кристаллов LiF, деформированных в  $D_2O$ , качественно согласуется с видом кривых распределения концентрации молекул  $D_2O$  по толщине их поверхностного слоя.



Изложенные выше данные указывают на возможность управления прочностью поверхностного слоя кристаллических тел, а следовательно, и их механическими свойствами путем деформации в среде заданного состава.

## 2. Машинное моделирование ядер движущихся дислокаций и их взаимодействия с точечными дефектами

В этом разделе излагается простая теоретическая модель явления ДДД, формулируются условия ее применимости, описываются результаты моделирования на ЭВМ структуры ядер краевой и винтовой дислокаций различных типов в ОЦК решетке железа (прямолинейных и содержащих перегибы) и их взаимодействие с примесями внедрения (Н, С), вакансией и собственным межузельным атомом, а также выясняется, при каких условиях возможна ДДД.

### 1) Континуальная модель переноса примесей перегибами на движущихся дислокациях

Модель переноса примесных атомов внедрения ( $H_2$ ) движущимися дислокациями была предложена в [47] для объяснения влияния пластической деформации на насыщение металла водородом. Однако ни механизм захвата примесных атомов в ядро дислокации, ни механизм их переноса в [47] не указаны и эффективность механизма не оценена.

В [48] был впервые предложен механизм увлечения примесных атомов движущимися дислокациями, не требующий зарождения дислокационного сегмента на поверхности, как в [47], а связанный лишь с зарождением перегиба на винтовой дислокации, выходящей торчком на поверхность кристалла. В точке  $A$  выхода дислокации (рис. 14) образуется поверхностный уступ одноатомной высоты, на котором можно ожидать преимущественной адсорбции примесных атомов из газовой среды и, разумеется, более легкого зарождения одиночного перегиба, чем парного в объеме кристалла. При этом дислокация изгибается до тех пор, пока линейное натяжение не понизит эффективное локальное напряжение в точке  $A$  настолько, что установится стационарное распределение перегибов одного знака, описываемое соответствующим уравнением. Уменьшение плотности перегибов с глубиной  $X$  связано с повышением их скорости, поскольку тормозящие силы изображения уменьшаются с удалением  $X$  от поверхности. С

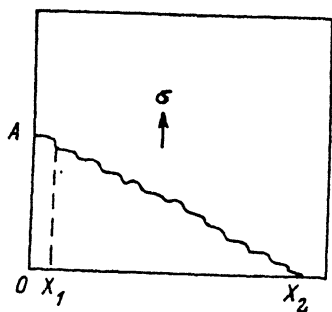


Рис. 14. Смещение точки  $O$  выхода дислокации на поверхности кристалла под действием напряжения  $\sigma$  за счет облегченного зарождения перегибов у поверхности.

$X_1$  — критическая длина зарождающегося перегиба;  $X_2$  — расстояние, с которого  $n_v = \text{const}$ .

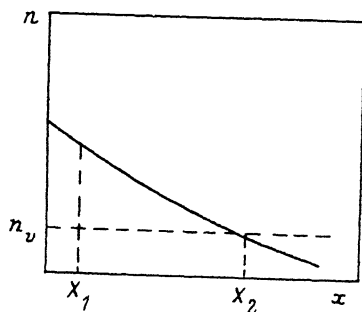


Рис. 15. Спад плотности  $n$  зародившихся у поверхности перегибов по мере углубления в кристалл.

$n_v$  — стационарная плотность перегибов в объеме кристалла.



ростом  $X$  также растет вероятность зарождения парных перегибов. На глубине  $X_2$  (рис. 15) плотность зарождающихся в объеме перегибов обратного знака сравнивается с плотностью зарождающихся на поверхности перегибов и устанавливается их стационарная плотность ( $n_s$ ). Следовательно, при  $X < X_2$  имеется направленный поток одиночных перегибов от поверхности в глубь кристалла.

Поскольку энергия связи примесного атома с перегибом, по оценкам теории упругости, составляет доли эВ [49], а перегиб на винтовой дислокации представляет собой отрезок краевой ориентации одноатомной длины, то можно ожидать, что перегиб будет переносить примесь с поверхности в глубь кристалла до встречи и аннигиляции с разноименным перегибом на глубину  $X_2$ , где примесный атом окажется вытесненным в междоузлие. Следовательно, приповерхностный слой толщины  $X_2$  будет обогащен примесью. Оценка расстояния  $X_2$  дает величину порядка микрона, которая неплохо совпадает с глубиной проникновения гелия в кристаллы LiF, измеренной в [7]. Необходимо, однако, отметить, что при движении вдоль дислокации перегиб должен преодолеть вторичный рельеф Пайерлса и что потенциальная энергия примесного атома в ядре дислокации имеет несколько минимумов [13], разделенных барьерами. Поэтому может оказаться, что перегибу легче оторваться от примесного атома, чем увлечь его за собой.

В [13, 50] показано, что при достаточно большом сдвиговом напряжении возможен безактивационный отрыв перегиба от примеси. Такой случай наблюдается для углерода в [51]. Рассмотренное в [49] увлечение примеси перегибом возможно лишь при участии термических флуктуаций или при наличии начального импульса (например, движения дислокаций в динамическом режиме с учетом движущей силы — градиента концентрации примесей на границе кристалл—среда). Оно более вероятно, чем отрыв перегиба от примеси, если соблюдается следующее условие: потенциальный рельеф примесного атома в ядре дислокации достаточно пологий, а энергия связи примеси с перегибом велика [52].

Таким образом, предлагаемая в [48, 50] модель позволяет объяснить экспериментальные данные [7, 9, 14, 15] о легком проникновении межузельных примесных атомов в деформируемые кристаллические материалы по механизму ДДД. Следует, впрочем, отметить, что в ГЦКИ кристаллах перегибы на дислокациях сильно размазаны [52] и детали механизма увлечения требуют уточнения. Проверка выполнения условия увлечения, а точнее, возможности увлечения примесного атома движущимся перегибом при корректном учете потенциального рельефа в ядре дислокации без упрощений, использованных в [48, 50], возможна лишь методом моделирования на ЭВМ рассматриваемых атомных перестроек (см. раздел 2, п. 3).

## 2) Взаимодействие ядер дислокаций с точечными дефектами

Изложенное в [41, 50] описание взаимодействия примесных атомов с перегибами позволило указать возможный механизм увлечения примеси. Более определенные заключения можно сделать лишь на основании численных расчетов конкретных систем. В качестве таковых в настоящее время рассмотрены лишь ОЦК металлы и примеси внедрения (He, C), а также собственный межузельный атом (СМА).<sup>2</sup>

Взаимодействие примесей внедрения с ядром дислокации в существенной мере определяется атомной структурой ядра. У винтовой дислокации в ОЦК решетке железа с вектором Бюргерса  $1/2a [111]$  эта структура имеет важные особенности, подробно рассмотренные в [32]. Ядро дислокации в своей окрестности сильно иска-

<sup>2</sup> В расчетах использовался потенциал Джонсона для взаимодействия Fe—Fe и Fe—C и Вильсона—Джонсона для Fe—He [53].

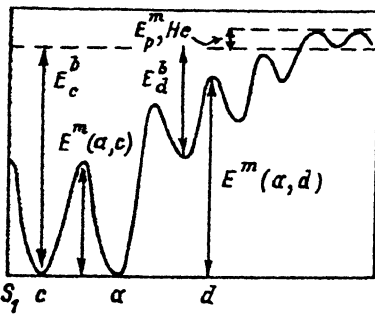


Рис. 16. Схема миграционных барьеров гелия в ядре винтовой дислокации  $1/2 a$   $[111]$  в  $\alpha$ -Fe.

$E_{p, He}^m$  — энергия миграции гелия в совершенной решетке,  $E^m(a, c)$  — из позиции  $a$  в позицию  $c$ ,  $E^m(a, d)$  — из позиции  $a$  в позицию  $d$ ,  $E_c^\delta$  — энергия связи гелия с ядром в позиции  $c$ .

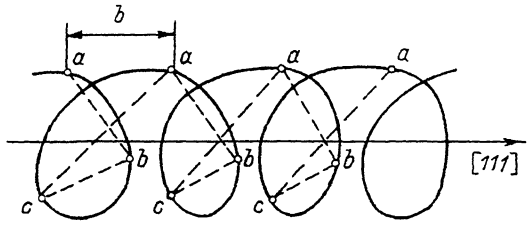


Рис. 17. Схема миграции примесных атомов внедрения по энергетически эквивалентным междуузлиям в ядре винтовой дислокации  $1/2 a$   $[111]$ .

жает потенциальный рельеф решетки, и величина энергии миграции примесных атомов может возрастать по сравнению с энергией их миграции по объему в несколько раз [13, 32]. Например, энергия связи атома гелия с ядром винтовой дислокации  $1/2a$   $[111]$  сильно зависит от расстояния и достигает величины 1.2 эВ вблизи центра ядра дислокации. Поэтому радиальная диффузия гелия из него маловероятна. Примесный атом будет с большей вероятностью «сваливаться» в ядро дислокации, чем диффундировать от него. Это видно из рис. 16, где приведена схема миграционных барьеров гелия в ядре винтовой дислокации, полученной на основе анализа релаксированных конфигураций атомов гелия в решетке железа с дислокацией и без нее. Следовательно, неверно считать, что потенциальная энергия в ближайшем от оси дислокации междуузлии не отличается от потенциальной энергии вдали от нее и элементарный скачок в ядро дислокации сопряжен с преодолением такого же активационного барьера, как при обычной объемной диффузии, как это делается, например, в [54].

Моделирование методом молекулярной динамики трубочной диффузии СМА вдоль ядра краевой дислокации  $a$   $[100]$  в альфа-железе выполнено в [55]. Показано, что наибольшую энергию связи (3.4 эВ) имеет СМА, находящийся вблизи оси дислокации. Попытки найти облегченные пути миграции СМА по ядру дислокации успехом не увенчались, хотя было исследовано несколько десятков способов, переводящих либо сам СМА, либо его гантельные конфигурации в энергетически эквивалентные положения. Энергия миграции СМА по ядру краевой дислокации составляет 1.55—1.77 эВ, что в 5—7 раз больше энергии миграции СМА в решетке без дислокации. Эти данные еще раз подтверждают, что бытующие представления о краевой дислокации как о «дыре» неверны. Атомы не безбарьерно перемещаются по ядру дислокации, а мигрируют в сложном потенциальном рельефе, который зависит как от типа дислокации, так и от вида межатомного взаимодействия и может сильно отличаться от потенциального рельефа бездислокационного кристалла.

Влияние одноосного нагружения на энергию миграции СМА исследовано в [56]. Получена зависимость энергии миграции от деформации, которая имеет убывающий характер, но во всех случаях она существенно больше энергии миграции СМА в бездислокационной решетке. Поглощение СМА одиночной ступенькой краевой дислокации  $a$   $[100]$  в альфа-железе промоделировано в [57], а условие образования межузельной парной ступеньки — в [58]. Здесь же получены

энергии связи между парной ступенькой и СМА в ядре дислокации в зависимости от конфигурации края ступеньки и ее протяженности. Показано, что адсорбционная способность ступеньки не зависит от ее длины, а в основном определяется ее конфигурацией. Предложен также механизм зарождения и роста парной ступеньки на дислокации  $a$  [100].

Распределение и миграция внедренных атомов гелия и углерода в ядре винтовой дислокации  $1/2 a$  [111] в железе изучались в [59]. Определены зависимость их энергии связи с ядром дислокации от расстояния до ее оси и максимальная энергия связи гелия (1.2 эВ) и углерода (0.98 эВ) с ядром дислокации. Показано, что в ядре дислокации резко уменьшается по сравнению с бездислокационным кристаллом число междоузлий, в которые выгодно внедряться гелию. На распределение углерода по междоузлиям винтовая дислокация оказывает значительно меньшее влияние, чем на распределение атомов гелия. За исключением узкой области в пределах 1.3 нм от оси дислокации атомы углерода располагаются в октаэдрических междоузлиях, как и в бездислокационном кристалле [16]. Перемещение примесных атомов в ядре винтовой дислокации резко затруднено. Энергия миграции атома гелия вдоль оси дислокации составляет 1.49 эВ, что более чем на порядок выше, чем в бездислокационной решетке. Установлено также, что в ядре винтовой дислокации более вероятен процесс миграции не прямо вдоль ее оси, а по спирали или винтовой траектории (рис. 17). Барьеры на этом пути примерно в два раза ниже, чем прямо вдоль [111] (соответственно 0.6 и 1.49 эВ).

Анализ плотности диффузионного потока примесных атомов с учетом рассчитанных энергетических барьеров показывает [59], что при температуре ниже 300 К преобладает диффузия гелия по винтовым дислокациям, что должно приводить вблизи 300 К к излому в температурной зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры, а в остальных случаях преобладает объемная диффузия. Для углерода трубочная диффузия в интервале температур 0—800 К отсутствует.

Следует отметить, что работы, в которых делаются выводы об ускоренной диффузии примесных атомов по ядру дислокации в ОЦК решетке, нуждаются в тщательном критическом анализе. Так, в [60] сообщалось о доказательстве трубочной диффузии гелия в молибдене. В этой работе на основе данных по тепловой десорбционной спектроскопии в пластически деформированном молибдене не было обнаружено связи гелия с дислокациями. Однако результаты [60] находятся в противоречии с данными машинного моделирования [61, 62]; к тому же диффузия гелия изучалась в тонких поверхностных слоях, в которых параметры диффузии гелия могут значительно отличаться от объема по причине влияния поверхности и изменения параметра решетки вблизи нее. Механизм ускоренной диффузии в [60] не обсуждался. Поэтому вывод о доказанной трубочной диффузии представляется малообоснованным. До недавнего времени в основном производились расчеты взаимодействия точечных дефектов с неподвижными дислокациями. В [63] впервые предложена методика моделирования процесса скольжения дислокации, в которой ось скользящей дислокации, переходя из одной долины Пайерлса в другую, остается в центре кристаллита. Достигается это путем непрерывной дотройки кристаллита впереди скользящей дислокации и убирания такой же части позади дислокации, так что размеры кристаллита остаются постоянными. Были исследованы реакции взаимодействия краевой дислокации  $a$  [111] в альфа-железе с СМА, вакансией, вакансионными комплексами и атомом гелия [64, 65]. Эта дислокация в отличие от дислокации  $1/2 a$  [111] не является носителем пластической деформации в альфа-железе, но ее структура геометрически более простая.

В [65] обнаружено, что краевая дислокация переносит вакансию в своем ядре, а ее движение происходит путем образования и разбега парных перегибов, возникающих вблизи вакансии и расположенных в плоскости скольжения (100). Винтовую дислокацию вакансия, наоборот, закрепляет, и лишь

повышение напряжения приводит к отрыву дислокации от вакансии. В результате взаимодействия скользящей краевой дислокации с примесным атомом гелия и СМА происходит их перемещение из положения внедрения в положение замещения, а вытесненный ими СМА уносится эстафетно (номер переносимого СМА все время обновляется) ядром скользящей дислокации. Непосредственное увлечение примесного атома гелия и углерода скользящей дислокацией не наблюдалось [13, 65]. Обнаруженный в [64] эффект перехода гелия из внедренного положения в положение замещения под действием скользящей дислокации, вероятно, может быть обнаружен экспериментально методами ЯМР и ЯГР. Взаимодействие скользящей дислокации винтовой типа  $1/2 a [111]$  с СМА рассмотрено в [66]. Было обнаружено сильное упрочняющее действие СМА, причем перемещение дислокации происходит без образования парных перегибов в отличие от [63].

### 3) Взаимодействие перегиба на винтовой дислокации с примесями внедрения

Перегибы на атомном уровне рассматривались в [54, 67-69]. В [54] проанализированы возможные типы перегибов, включая парные, которые геометрически могут реализовываться на винтовой дислокации типа  $1/2 a [111]$  в ОЦК решетке. В [68, 69] вычислены равновесные конфигурации и энергии одиночных и парных перегибов в альфа-железе и калии. Наличие двух геометрически различных конфигураций ядер дислокаций [68, 70] приводит к тому, что на винтовой дислокации возможно существование шести типов одиночных перегибов, подвижность и энергия образования которых будут зависеть от типа конфигураций дислокаций в ближайших долинах Пайерлса.

Расчеты атомной структуры одиночного перегиба на винтовой дислокации  $1/2 a [111]$  выполнены в [52]. Показано, что атомную структуру перегиба наглядно можно представить как зависимость от  $z$  разности  $\Delta R^{(i)}(z)$  расстояний ближайших соседних атомов  $j$  и  $j+1$  в атомном ряду  $i$  (например, на рис. 18 атомы  $j$  и  $j+1$  принимают последовательно значения 346, 374, 402 и т. д. при условии, что номер атомного ряда  $i$  равен 1, 2, 3, 6, 8). Величину  $\Delta R^{(i)}(z)$  разумно назвать дилатацией атомного ряда  $i$ , причем  $\Delta R^{(i)} < 0$  означает, что в области перегиба расстояния

Рис. 18. Проекция ОЦК кристаллита на плоскость (101).  
 Сплошная линия — ось дислокации с перегибом;  $S_1$  — исходное положение дислокационной линии;  $S_2$  — ее положение после перехода в ближайшую потенциальную долину;  $a$ ,  $b$  — проекции атомных рядов [101], расположенных соответственно в плоскостях  $X = (1/6 + n)a_{101}$  и  $X = (1/3 + n)a_{101}$  ( $n = 0, +1, +2, \dots$ ). Трехзначные цифры — номера атомов.

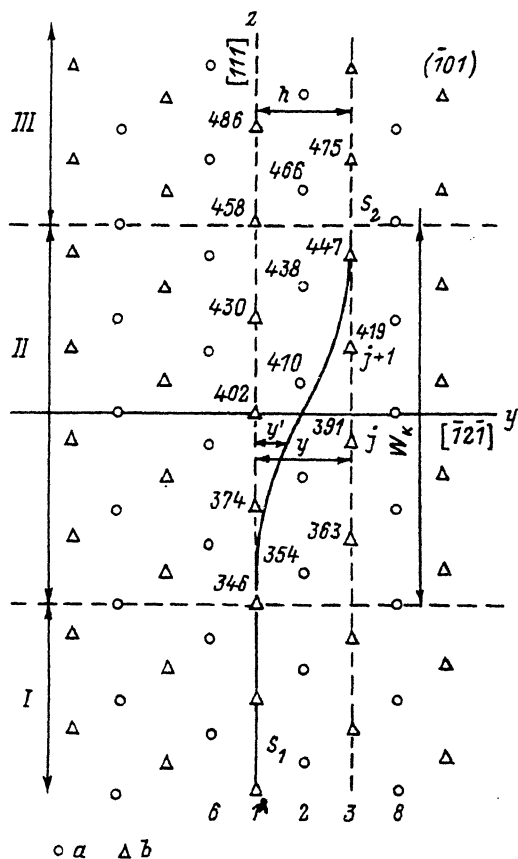
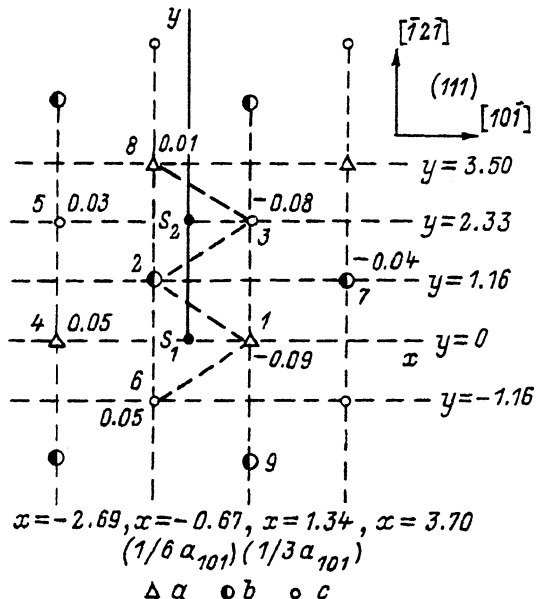


Рис. 18. Проекция ОЦК кристаллита на плоскость (101).

Сплошная линия — ось дислокации с перегибом;  $S_1$  — исходное положение дислокационной линии;  $S_2$  — ее положение после перехода в ближайшую потенциальную долину;  $a$ ,  $b$  — проекции атомных рядов [101], расположенных соответственно в плоскостях  $X = (1/6 + n)a_{101}$  и  $X = (1/3 + n)a_{101}$  ( $n = 0, +1, +2, \dots$ ). Трехзначные цифры — номера атомов.

Рис. 19. Проекция кристалла на плоскость (111).

$a, b, c$  — проекции атомных рядов [111], расположенных соответственно в плоскостях  $z=bl, z=-(1/3+n)b, z=(2/3+n)b$  ( $n=0, +1, +2\dots$ ). Максимальные дилатации ( $\times 10$  нм) в атомных рядах 1—8 указаны в цифрах над атомным рядом.



между атомами  $i$ -го ряда уменьшены (сжатие) в направлении оси дислокации, а  $\Delta R^{(i)} > 0$  означает, что расстояния между атомами  $i$ -го ряда увеличены (растяжение). Подробно формирование и метод анализа перегиба рассматриваются в [13]. В [52] определена ширина перегиба в альфа-железе:  $W_k = 6b$ , вторичное напряжение Пайерлса  $\tau_{II} = 1 \cdot 10^{-3} G$  ( $G$  — модуль сдвига), энергетический барьер II рода  $E_{2p} = 0.004$  эВ. Рассчитанное  $\tau_{II}$  по порядку величины совпадает с соответствующим напряжением, полученным из экспериментов по скоростной чувствительности напряжений течения в монокристаллах железа [7]. Для преодоления энергетического барьера  $E_{2p}$  потребовалась бы температура  $T = E_{2p}/k = 50$  К ( $k$  — постоянная Больцмана). Экспериментально наличие термоактивированной пластической деформации монокристаллов железа было обнаружено в [72] начиная с  $T = 50$  К. В результате движения перегиба под действием приложенного напряжения из своих равновесных положений в основном смещаются атомы, принадлежащие рядам 1—8 (рис. 19), причем когда перегиб перемещается вдоль оси дислокации на  $b$ , атомы вблизи оси дислокации испытывают лишь незначительные смещения.

В континуальной теории [73] парный перегиб на винтовой дислокации должен релаксировать путем притяжения и аннигиляции одиночных перегибов разных знаков, а внешнее напряжение — увеличивать длину двойного перегиба и тем самым переводить дислокацию в соседнюю долину Пайерлса. Однако, как следует из [74], процесс релаксации атомной структуры парного перегиба радикально отличается от описанной выше картины. Парный перегиб на винтовой дислокации  $1/2a$  [111] в альфа-железе формировался методом, предложенным в [32]. Он имел моноатомную высоту и варьировался по ширине от 8 до 16  $b$ . Использовался метод молекулярной динамики с потенциалом Джонсона с жесткими граничными условиями [51]. Релаксация парного перегиба отслеживалась в атомных рядах вблизи центра ядра дислокации как в отсутствие внешнего напряжения, так и при наличии деформации сдвига до 5%, а также между двумя атомами гелия, расположенными в расчетной ячейке на линии дислокации в междоузлиях решетки. Исходная структура парного перегиба в атомном ряду изображена на рис. 20,  $a$  (ось ординат — дилатации атомов  $\Delta R$ , ось абсцисс — ось дислокации, единица длины — вектор Бюргерса).

Как видно, процесс релаксации атомной структуры парного перегиба существенно отличается от классической схемы его аннигиляции и происходит путем расплывания и дробления первоначально больших областей дилатации на более мелкие области сжатия и растяжения, которые собираются у границы ячейки. Аналогичная картина наблюдается и для других атомных рядов. Любопытно, что процесс релаксации парного перегиба практически не отличается по своему

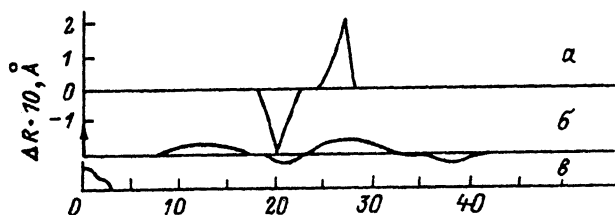


Рис. 20. Атомная структура парного перегиба для атомного ряда вблизи центра ядра винтовой дислокации.

*a* — исходная, полученная по формуле теории упругости; *б* — через 10 периодов колебаний; *в* — полностью релаксированная.

характеру от такового при приложении деформации сдвига до 5% к ячейке. Это указывает на отсутствие влияния поля упругих напряжений решетки, возникающего при приложении касательного напряжения к перегибу.

Релаксация парного перегиба между двумя атомами гелия также не отличается по своему характеру от его релаксации в отсутствие указанных атомов на линии дислокации (ср. рис. 20, 21). В этом случае часть дилатаций атомов, возникающих при расплывании двойного перегиба в конкретном ряду, накапливается вблизи атомов гелия, не приводя к их перемещению. Хотя полученные данные радикально отличаются от классической схемы релаксации парного перегиба, тем не менее этот результат не является неожиданным. Он указывает лишь на тот факт, что нелинейное взаимодействие между атомами, имеющее место при релаксации парного перегиба, является гораздо более сильным по сравнению со слабым дальнедействующим полем упругих напряжений одиночных перегибов разных знаков. Оказывается, что величина этого упругого поля является недостаточной для их притяжения и последующей аннигиляции вследствие того, что перегибы имеют моноатомную высоту и фактически еще не являются протяженными линейными дефектами — отрезками краевой дислокации с достаточно мощным полем упругих напряжений. Вероятно, по этой причине экспериментально в различных ма-

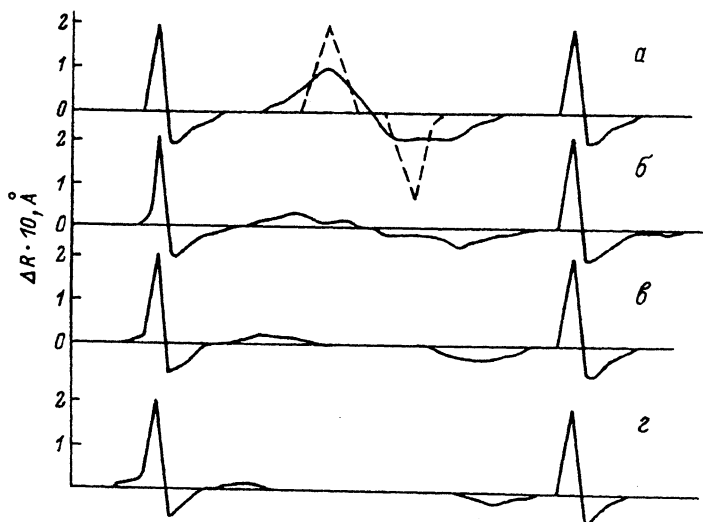


Рис. 21. Атомная структура парного перегиба вблизи центра ядра винтовой дислокации, помещенного между двумя атомами гелия.

Штриховая линия — исходная, полученная по формуле теории упругости; *a*—*г* — через 3, 7, 10, 20 периодов колебаний.

терминалах наблюдаются дислокации лишь с двойными перегибами большой высоты [75]. Не исключено влияние типа граничных условий на характер релаксации парных перегибов, а также типа примеси и высоты вторичного рельефа Пайерлса, препятствующего его аннигиляции, особенно в полупроводниках [76]. Уменьшение дилатаций со временем связано с использованной в расчетах методикой отвода лишней кинетической энергии атомов при релаксации перегиба [30].

В [57] определена максимальная энергия связи атома гелия с перегибом на винтовой дислокации  $1/2 a$  [111] в альфа-железе (1.6 эВ) и атома углерода (0.66 эВ). Показано, что перегиб оказывает существенное влияние на распределение примесных атомов в области ядра дислокации. Эти изменения связаны как с их химической активностью, так и с искривлением дислокационной линии, которая некоторые из междоузлий делает энергетически невыгодными и порождает новые. Эти факты необходимо учитывать при теоретических оценках концентрации примесей внедрения в области ядра дислокации, а также в расчетах, связанных с образованием атмосфер примесных атомов различных типов вокруг дислокации [77]. В перегибе в отличие от прямого винтового участка дислокации не удалось найти облегченных «обходных» путей миграции атомов гелия и углерода. Миграция этих атомов в перегибе может происходить непосредственно вдоль оси дислокации по направлению [111] с высотой барьера для гелия 1.2 эВ, а для углерода — 2.19 эВ. Наличие таких значительных энергетических барьеров указывает на то, что миграция этих атомов в перегибе затруднена по сравнению с миграцией по прямому участку дислокации, которая происходит по более «легкой» винтовой траектории (рис. 17).

Таким образом, наличие перегиба на дислокации затрудняет миграцию примесных атомов внедрения потому, что в нем из-за локального нарушения симметрии решетки исчезают облегченные винтовые траектории. Из [52] следует, что при внедрении атомов He и C в перегиб на винтовой дислокации возникающие от них искажения решетки оказываются настолько велики, что структура перегиба кардинально изменяется. Когда эти атомы находятся в ядре дислокации вне перегиба, то они практически не влияют на его структуру (рис. 22, а, б), а деформационное поле от примесного атома влияет только на степень закрепления перегиба. Внедрение примесного атома в центр перегиба приводит к полному исчезновению областей растяжения и сильному искажению областей сжатия (рис. 22, в, г). Следовательно, локальная конфигурационная сила, действующая на перегиб, которая могла бы «тащить» примесный атом за перемещающимся перегибом, практически исчезает. Атом гелия захватывал перегиб при всех исследованных деформациях, приводя его к полной остановке; при этом атомная структура перегиба сильно искажалась. При взаимодействии атома углерода с движущимся перегибом уже при деформации 2% перегиб не захватывался атомом углерода, а проходил через поле смещений от него и выходил на границу расчетной ячейки, и при приближении перегиба к атому углерода на расстояние 1—2 вектора Бюргера перегиб стимулировал его перескок из одного междоузлия в другое. Направление прыжка зависело от конкретного расположения системы перегиб + атом. Скачок атома всегда происходил либо в тетраэдрическое, либо в октаэдрическое междоузлие. При этом важно, чтобы примесный атом находился в плоскости скольжения перегиба или в непосредственной близости от нее.

Итак, атомы гелия и углерода не увлекаются перегибом, а закрепляют его. Степень закрепления зависит как от вида межатомного взаимодействия, так и от расстояния примеси до центра перегиба [51]. Гелий гораздо сильнее закрепляет перегиб, чем углерод. Степень закрепления связана не только с величиной энергии связи, но в большей степени с теми искажениями атомной структуры перегиба, которые вызывают примесные атомы. Изложенные результаты говорят о том, что попытки объяснить перенос примесей перегибами на дислокациях с использованием модели [48] и тем самым снижение эффекта высокотемпературного охрупчивания никеля [78], не анализируя энергетические и конфигу-

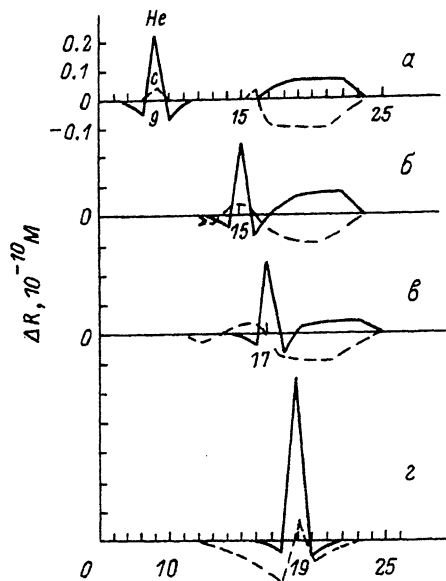


Рис. 22. Дилатации вдоль атомных рядов 1 (штриховая линия) и 2 (сплошная линия) при внедрении соответственно атомов углерода и гелия в перегиб в положения междуузлий.

рациональные характеристики структурного дефекта «перегиб + примесь», не могут быть признаны удачными. Аналогичные замечания справедливы и в отношении работы [79], в которой проникновение меди в никель и углерода в альфа-железо в результате холодной прокатки на глубину от 10 до 500 мкм объясняется с точки зрения переноса примесей дислокациями в результате пластической деформации только за счет сильной связи примеси с дислокацией. Предлагаемая в [80] модель для объяснения механизма массопереноса при импульсном нагружении [81] за счет увлечения примесей дислокациями также требует критического анализа. В упомянутых работах, как и во многих других, при анализе массопереноса легирующих элементов совершенно не учитывается изменение энергетических барьеров, вызванное деформационным полем от ядра дислокации.

### Заключение

Рассмотрение экспериментальных работ по обнаружению и исследованию явления ДДД как нового механизма массопереноса в кристаллических телах показало, что учет взаимодействия ядер движущихся дислокаций с примесными атомами позволяет по-новому взглянуть на эту область физики твердого тела и получить ответ на ряд не решенных в ней вопросов.

1. Обнаружение явления ДДД дополняет существующие представления о механизмах влияния среды на механические свойства твердых тел и позволяет выяснить причину имеющейся в настоящее время неоднозначности экспериментальных результатов по влиянию среды на дислокационную структуру и прочность поверхностных слоев материалов [44].

2. Показано, что внешняя среда влияет на прочность поверхностного слоя кристаллов через процесс размножения дислокаций, который изменяется за счет проникновения примесных атомов в их поверхностный слой по зарождающимся и движущимся дислокациям.

3. Установлено, что корректные измерения плотностей дислокаций в деформированных кристаллах следует проводить не на их внешней поверхности,



а после снятия слоя определенной толщины, глубже которого влияние внешней среды исчезает и плотности дислокаций не меняются.

4. На основе явления ДДД предложен новый метод введения примесей в кристаллические тела путем их деформации в среде заданного состава. Это открывает возможность управления прочностью поверхностного слоя материалов, а следовательно, и их макромеханическими свойствами.

Приведенные выше результаты не могут быть однозначно объяснены с позиций имеющихся на сегодня традиционных представлений о физико-химическом влиянии среды на механические свойства кристаллических тел и особой роли поверхности. Однако они непротиворечиво интерпретируются на основе явления ДДД, которое управляет взаимодействием механически активированной поверхности твердого тела через активные центры — движущиеся дислокации. В зависимости от способности к размножению дислокаций вблизи поверхности кристаллов, которая определяется типом захватываемой ими примеси (ее размером, массой, видом межатомного потенциала, величинами энергии связи и миграции в ядре), поверхностный слой либо упрочняется, либо разупрочняется по сравнению с объемом материала. Важно отметить, что явление ДДД может также осуществлять перераспределение исходных примесей, имеющихся в объеме материала, в процессе его деформации. Эти примеси могут выноситься скользящими дислокациями как на внутренние (границы раздела, зерен, блоков, внутренние полости), так и на внешние стоки (наружная поверхность).

В результате взаимодействия ядер скользящих дислокаций с примесями и их комплексами вблизи плоскостей скольжения может меняться состояние этих дефектов, что должно оказывать влияние на физико-механические свойства материалов, как это показано на полупроводниках [82]. В последнее время появились работы, в которых было также обнаружено, по нашему мнению, экспериментальное подтверждение наличия явления ДДД в процессе деформации металлов. В [83] показано, что скорости отдельных дислокаций увеличиваются в тонких пленках железа, деформируемых растяжением непосредственно в камере электронного микроскопа в атмосфере водорода. Перенос водорода был также обнаружен при деформации монокристаллов никеля [84]. Этот факт авторы объясняют переносом водорода движущимися дислокациями в виде атмосфер Коттрелла, а не ядрами дислокаций. Микроскопический механизм переноса примесей движущимися дислокациями в этих работах не рассматривался.

Известные на сегодня механизмы массопереноса в твердые тела принципиально отличаются от явления ДДД. Так, термическая диффузия обусловлена тепловыми колебаниями атомов поверхностного слоя материала и существенно зависит от энергетических параметров растворения чужеродных атомов [85]. Массоперенос при импульсном (ударном) нагружении твердых тел определяется наличием высокого локального нагрева решетки и градиента напряжения на фронте ударной волны [86]. Механизм имплантации примесных атомов при облучении твердых тел частицами определяется их энергией и химической природой [87].

Явление ДДД имеет атермическую природу в исследованной области температур ( $T = 0.5 \div 300$  К) и эффективно реализуется даже при гелиевых температурах. Его предполагаемый механизм заключается в следующем: высокие скорости движения дислокаций на начальных стадиях пластической деформации (вследствие локализации деформации в полосах и линиях скольжения) обеспечивают большие амплитуды колебаний атомов в ядре дислокации, что приводит к динамическому понижению потенциальных барьеров вдоль механически возбужденной дислокационной линии по сравнению с ее статической конфигурацией. Эти колебания сравнимы с амплитудами колебаний атомов в решетке при температуре, близкой к температуре ее плавления [19].

Наличие большого градиента давления (концентрации) примесей на границе кристалл—среда наряду с направленным в одну сторону пересоединением связей

в ядре движущейся дислокации обеспечивает появление значительного импульса, действующего на примесный атом, и его динамический перенос до ближайшего стопора, на котором зависает дислокация. Увеличение температуры деформации кристалла с 0.5 до 300 К хотя и повышает амплитуды колебаний атомов решетки, однако не дает заметного вклада в увеличение амплитуд колебаний атомов в ядре дислокации, что, естественно, не должно приводить к усилению массопереноса в согласии с экспериментом. Очевидно, что амплитуды колебаний атомов в ядре движущейся дислокации остаются столь же высокими и при низких температурах, что и определяет высокую эффективность работы механизма ДДД при температурах жидкого гелия.<sup>3</sup>

В настоящее время еще не установлены количественные микроскопические параметры, характеризующие процесс проникновения примесей в кристаллическую решетку через движущиеся дислокации и их зависимость от внешних условий (вида напряженного состояния материала, давления, состава среды, температуры) и внутренней структуры материала (типа решетки, количества, типа и характера распределения в нем точечных и линейных дефектов). Круг задач, подлежащих решению, весьма широк. Теория явления ДДД пока еще практически не разработана и находится лишь в стадии становления (см. раздел 2). Одной из важных задач является создание теории размножения дислокаций на основе явления ДДД, базирующейся на атомной динамике дислокаций с примесями и включающей в себя определение энергетических и конфигурационных параметров взаимодействия статических и движущихся дислокаций с точечными дефектами решетки.

Практическое использование явления ДДД скорее всего следует ожидать в качестве управляемого метода упрочнения поверхностных слоев кристаллических тел, работающих в различных средах на износ, истирание, трение, дробление и т. д., а также для макротел, имеющих большую поверхность, пленок и полупроводников. Это явление должно учитываться также при эксплуатации конструкционных материалов, претерпевающих деформацию в различных средах в широком интервале температур, включая сверхнизкие, и особенно в часто встречающейся среде воды, пленка которой покрывает практически все изделия.

Возможные сферы использования развиваемых представлений о переносе примесей по ядру движущейся дислокации: при изучении связей распределения газов в твердых телах с их структурой, термической и радиационной историей, в геохимии, космохимии [<sup>23</sup>], в теории распухания материалов под действием ионизирующего излучения как один из механизмов перераспределения точечных дефектов, тормозящий явление распухания [<sup>88</sup>].

Анализ теоретических работ по взаимодействию ядер дислокаций и перегибов на них с точечными дефектами решетки позволяет сделать следующие выводы.

1. Одним из возможных механизмов проникновения примесей в кристаллические тела в процессе их пластической деформации является увлечение примесных атомов движущимися перегибами на винтовых дислокациях. Альтернативным механизмом взаимодействия дислокации с примесным атомом является отрыв перегиба от примеси либо полная остановка перегиба на примеси. Внедрение примеси в перегиб приводит к образованию нового структурного дефекта — комплекса «перегиб + примесь», характеристики которого резко отличаются от характеристик входящих в него дефектов: примесного атома и перегиба. Увлечение примеси перегибом возможно при выполнении условия, согласно которому энергия миграции комплекса «перегиб + примесный атом» должна быть меньше

<sup>3</sup> Атомный механизм явления ДДД может быть связан с квантовым туннелированием примесных атомов через динамические барьеры в ядре движущейся дислокации («динамическая квантовая диффузия»).

его энергии связи, а потенциальный рельеф примесного атома в ядре дислокации — положим. На атомном уровне это условие дополняется требованием наличия достаточно большой локальной конфигурационной силы, действующей на перегиб, и динамического понижения миграционного барьера перегиба (вторичного напряжения Пайерлса).

2. При взаимодействии скользящей краевой дислокации  $a$  [100] с атомом гелия, вакансией и СМА в решетке альфа-железа реализуется эстафетный механизм массопереноса вакансии и СМА ядром дислокации, а атом гелия остается в решетке, переходя из положения внедрения в положение замещения. Увлечения примесных атомов гелия и углерода скользящей винтовой дислокацией  $1/2 a$  [111] не происходит.

3. Ядро краевой и винтовой дислокации в своей окрестности сильно искажает потенциальный рельеф решетки, что приводит к появлению значительных потенциальных барьеров. Ядро дислокации не является безбарьерным стоком для точечных дефектов, и поэтому их облегченная трубочная диффузия в ОЦК решетке отсутствует.

4. Релаксация парного перегиба на винтовой дислокации происходит не путем аннигиляции одиночных перегибов разных знаков, как это следует из континуальных представлений, а путем расплывания и дробления первоначальных областей сжатия и растяжения решетки на более мелкие, расположенные на линии дислокации. Наличие атомов гелия и напряжений сдвига не влияет на характер релаксации парного перегиба.

5. Облегченные пути миграции, имеющиеся на прямой винтовой дислокации, для примесей внедрения на перегибе отсутствуют. Атомы He и C не увлекаются перегибом, а закрепляют его, причем в разной степени: атом гелия останавливает перегиб, а атом углерода перегиб отрывается при повышении деформирующего напряжения.

Из вышеизложенного следует, что упругие модели на способны адекватно описать многообразие взаимодействий точечных дефектов с ядром дислокации, а в ряде случаев дают неверные результаты, например, при оценке знака и величины дилатации решетки. Результаты машинных расчетов, безусловно, нуждаются в проверке как с использованием других межатомных потенциалов, так и путем постановки специальных опытов (например, по внутреннему трению на аттестованных дислокациях) с целью проверки следствий, вызванных найденными в расчетах перестройками.

Приведенные данные показывают важность изучения элементарных процессов пластической деформации в кристаллических телах на уровне ядра дислокации. Из них следует, что микроскопические параметры имеющихся в настоящее время теорий пластичности кристаллических материалов должны вычисляться на основе учета атомной структуры ядер дислокаций и конфигураций точечных дефектов. Одной из центральных задач является разработка «атомной динамики дислокаций с примесями» в кристаллической решетке и, в частности, изучение атомного механизма явления ДДД в кристаллах.

#### Список литературы

- [1] Иоффе А. Ф. Физика кристаллов. М.; Л.: ГИЗ, 1929. 127 с.
- [2] Чувствительность механических свойств к действию окружающей среды. / Под ред. Е. Д. Шукина. М.: Мир, 1969. 235 с.
- [3] Лихтман В. И., Шукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая обработка материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1965. 205 с.
- [4] Алексин В. П., Шоршоров М. Х. // ФХОМ. 1976. Т. 61. № 1. С. 61—71.
- [5] Клявин О. В., Чернов Ю. М., Степанов А. В. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 8. С. 2190—2195.
- [6] Клявин О. В., Перминова А. И., Чернов Ю. М. Динамика дислокаций. Киев: Наукова думка, 1975. 485 с.
- [7] Клявин О. В., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Чернов Ю. М., Юденич В. С. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1281—1285.

- [8] Клявин О. В., Правдина Н. А., Рыкова И. И., Чернов Ю. М. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3100—3106.
- [9] Клявин О. В., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Чернов Ю. М., Юденич В. С. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 2001—2005.
- [10] Клявин О. В., Швец Г. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2692—2698.
- [11] Клявин О. В., Швец Г. И., Попов И. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2618—2623.
- [12] Швец Г. И., Банщиков А. Г., Клявин О. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2618—2623.
- [13] Клявин О. В., Лиходедов Н. П., Чернов Ю. М., Швец Г. И. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. 1989. № 1323—1325. Ч. I—III. 135 с.
- [14] Акулов Ю. А., Зимкин И. Н., Клявин О. В., Мамырин Б. А., Руттер Д. Л., Хабарин Л. В., Чернов Ю. М., Юденич В. С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1537—1539.
- [15] Клявин О. В., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Чернов Ю. М., Юденич В. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 165—172.
- [16] Klyavin O. V., Likhodedov N. P., Orlov A. N. // Progr. Surf. Sci. 1990. V. 33. N 4. P. 259—383.
- [17] Мамырин Б. А., Шустров Б. Н., Ануфриев Г. С. // ЖТФ. 1972. Т. 42. № 12. С. 2577—2583.
- [18] Клявин О. В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. М.: Наука, 1987. 255 с.
- [19] Hoover G., Hoover N. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 2. P. 829—835.
- [20] Клявин О. В., Самойлова Т. Н., Смирнов Б. И., Чернов Ю. М. // Матер. IX. Всес. конф. по электронной микроскопии. Тбилиси; М.: Наука, 1972. С. 71—76.
- [21] Павлов П. В., Пантелеев В. А., Майоров А. В. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 2. С. 382—389.
- [22] Sutton A. P., Vitek V. // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. (A). 1983. V. 309. P. 1—64.
- [23] Шуколюков Ю. А., Левский Л. К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М.: Атомиздат, 1972. 335 с.
- [24] Kalbitzer S., Kiko J. // Z. Naturf. 1969. V. 24a. N 12. P. 1996—3003.
- [25] Амриханов Х. И., Бранд С. Б., Бартницкий Е. П. Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Махачкала, 1960. 202 с.
- [26] Subtitz P., Teltov J. // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 23. N 1. P. 9—15.
- [27] Matzki H. J. // Z. Naturf. 1967. V. 22a. N 4. P. 507—512.
- [28] Lilley E., Newkirk J. V. // J. Mat. Sci. 1967. V. 2. N 2. P. 567—573.
- [29] Андреев Г. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1969. № 11. С. 1908—1913.
- [30] Гегузин Я. Е., Ковалева Г. А., Ратнер Л. М. // ФММ. 1960. Т. 10. № 1. С. 47—53.
- [31] Лариков Л. Н., Корнюшин Ю. В., Никитин Б. Г. // Металлофизика. 1975. Т. 57. № 1. С. 42—50.
- [32] Клявин О. В., Лиходедов Н. П., Орлов А. Н. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. 1985. № 955. 56 с.
- [33] Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 234 с.
- [34] Никифоров А. В. // Автореф. канд. дис. Л., ФТИ АН СССР, 1979. 36 с.
- [35] Термически активированные процессы в кристаллах / Под ред. А. Н. Орлова. М.: Мир, 1973. 212 с.
- [36] Gründig H., Ruhenberg C. // Z. Naturf. 1965. V. 183. N 1. P. 274—281.
- [37] Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
- [38] Владимиров В. И., Клявин О. В., Кусов А. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2926—2931.
- [39] Владимиров В. И., Кусов А. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3171—3174.
- [40] Клявин О. В., Швец Г. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1034—1037.
- [41] Клявин О. В., Чернов Ю. М., Никифоров А. В. // Физика прочности композиционных материалов. Л., ФТИ АН СССР. 1979. С. 201—208.
- [42] Клявин О. В., Самойлова Т. В., Смирнов Б. И., Шульдинер А. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2486—2488.
- [43] Клявин О. В., Швец Г. И. // Поверхность. 1982. № 7. С. 91—95.
- [44] Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 280 с.
- [45] Боярская Ю. С., Грабко Д. З., Кац М. С. Физика процессов микровдавливания / Под ред. М. И. Вальковской. Кишинев: Штиинца, 1986. 294 с.
- [46] Клявин О. В., Лиходедов Н. П., Реголь В. Р., Чернов Ю. М. // Физика прочности композиционных материалов. Л., ФТИ АН СССР, 1979. С. 206—209.
- [47] Tien J. K., Thomson A. W., Bernstein I. M., Richards R. J. // Met. Trans. 1976. V. A7. P. 821—828, 1543—1550.
- [48] Орлов А. Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 12. С. 3580—3585.
- [49] Couch W. E., Swartz J. K. // Phil. Mag. 1962. V. 7. N 79. P. 1231—1237.
- [50] Орлов А. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3676—3678.
- [51] Eisenblätter J. // Phys. Stat. Sol. 1960. V. 31. N 1. P. 71—77.
- [52] Клявин О. В., Лиходедов Н. В., Орлов А. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3388—3396.
- [53] Beeler J. Radiation Effects Computers Experiments. Amsterdam, 1983. 312 p.
- [54] Seeger A., Wüthrich C. // Nuovo Cimento. 1976. V. 33B. P. 38—74.
- [55] Kolomytkin V., Keyorkyan U. R. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 94. N 1. P. 153—160.
- [56] Коломыткин В. В. // Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова. 1986. № 4324/11. 5 с.

- [57] Михлин Э. Я., Нелаев В. В. Моделирование на ЭВМ дефектов в кристаллах. Л., ФТИ АН СССР, 1979. С. 167—168.
- [58] Кеворкян Ю. Р., Коломытгин В. В. // ФММ. 1986. Т. 62. № 4. С. 661—664.
- [59] Клявин О. В., Лиходедов Н. П., Орлов А. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 1. С. 156—162.
- [60] Buters W. Th., Van der Benkel A. // Nucl. Mat. 1987. V. 144. N 1. P. 71—80.
- [61] Hosson J. Th., Sleeswyk A. S. // Solid St. Com. 1976. V. 18. N 4. P. 71—80.
- [62] Hosson J. Th., Sleeswyk A. S., Caspers L. M. // Solid St. Com. 1977. V. 24. N 2. P. 193—197.
- [63] Бакенов А. С. // Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1986. 20 с. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2459—2463.
- [64] Бакенов А. С., Кирсанов В. В., Клявин О. В., Лиходедов Н. П., Орлов А. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2459—2463.
- [65] Бакенов А. А., Кирсанов В. В. // ФММ. 1986. Т. 62. № 2. С. 241—245.
- [66] Aono Y., Tsumusi T., Kuramoto E. Dislocations in Solids. Yamada Conf. IX / Ed. H. Suzuki et al Tokyo Press, 1985. P. 203—204.
- [67] Wilson W. D., Johnson R. A. Rare gases in metals. New York; London, Plenum Press, 1972. P. 475—491.
- [68] Duesbery M. S. // Acta Met. 1983. V. 31. N 10. P. 1747—1758.
- [69] Duesbery M. S. // Acta Met. 1983. V. 31. N 10. P. 1759—1770.
- [70] Vitek V. // Cryst. Latt. Defects. 1974. V. 5. P. 1—34.
- [71] Spitzig W. A., Keh A. S. // Acta Met. 1970. V. 18. N 9. P. 1021—1033.
- [72] Novac V., Kadeckova S., Šestak B., Zarubova N. // Cryst. Res. Technol. 1984. V. 19. N 6. P. 781—791.
- [73] Лоте И., Хирт Дж. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 485 с.
- [74] Клявин О. В., Лиходедов Н. П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 988—991.
- [75] Appel F., Bethge H., Messerschmidt U. // Phys. Stat. Sol. (s). 1976. V. 38. N 1. P. 103—108.
- [76] Иунин Ю. Л., Никитенко В. И., Орлов В. И., Фарбер Б. Я. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. № 6. С. 1951—1963.
- [77] Malygin G. A. // Phys. Stat. Sol. 1982. V. 72. N 2. P. 493—501.
- [78] Кирюхин Н. М., Ожигов Л. С. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 17. С. 1066—1069.
- [79] Гостомельский В. С., Ройдбурд А. Д. // ДАН СССР. 1986. Т. 288. № 2. С. 366—371.
- [80] Слядников Е. Е., Хон Ю. А. // Изв. вузов. Физика. 1987. № 7. С. 100—104.
- [81] Лариков Л. Н., Фальченко В. М., Мазанко В. Ф. // ДАН СССР. 1971. Т. 221. № 5. С. 1073—1075.
- [82] Bondarenko J. E., Eremenko V. G., Farber B. Y., Nikitenko V. J., Yakimov E. V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 68. N 1. P. 53—61.
- [83] Tabata T., Birnbaum H. K. Dislocations in Solids. Yamada Conf. IX / Ed. H. Suzuki et al. Tokyo Press, 1985. P. 219—227.
- [84] Frankel G. S., Latanision R. M. // Met. Trans. 1986. V. A17. N 1—6. P. 863—870.
- [85] Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1983. 360 с.
- [86] Герцрикен Д. С. // Металлофизика. 1980. Т. 2. № 4. С. 98—102.
- [87] Рассен У., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.
- [88] Ullmaier H. // Radiation Effects. 1983. V. 78. N 1. P. 1—10.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
30 июля 1992 г.