

# Переползание зернограничных дислокаций и диффузия в нанокристаллических твердых телах

© И.А. Овидько, А.Б. Рейзис

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

E-mail: ovidko@def.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2000 г.)

Обсуждается влияние трансформаций зернограничных дислокаций на диффузию в нанокристаллических твердых телах. Разработана теоретическая модель, описывающая ускорение диффузионных процессов, которое связано с переползанием зернограничных дислокаций в нанокристаллических твердых телах.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16075), INTAS (грант N 99-1216) и Офиса Морских Исследований США (the Office of US Naval Research) (грант N 00014-99-1-0569).

Нанокристаллические твердые тела имеют физические свойства, которые существенно отличаются от свойств поликристаллов того же химического состава (например, [1–10]). В частности, нанокристаллические твердые тела, синтезированные в сильно неравновесных условиях, характеризуются аномально ускоренной диффузией по меньшей мере в течение некоторого периода времени после их синтеза [2,9,10]. Так, коэффициент самодиффузии в нанокристаллических ГЦК материалах на 2–4 порядка превышает коэффициент зернограничной диффузии в поликристаллических ГЦК материалах того же химического состава [2,9,10].

Согласно [2], три следующих фактора обуславливают эффект ускорения диффузии в нанокристаллических твердых телах. (1) Релаксация зернограничных структур, которая осуществляется посредством относительных смещений зерен и уменьшает свободный объем зернограничных структур, затруднена в нанокристаллических твердых телах. (Это связано с тем, что геометрические условия релаксации соседних границ зерен обычно совместимы из-за малых размеров нанокристаллитов). (2) В нанокристаллических твердых телах чрезвычайно высока объемная доля тройных зернограничных стыков, диффузионные процессы в которых протекают быстрее, чем в "обычных" границах зерен. (3) Концентрация примесей, которые часто затрудняют зернограничную диффузию, в нанокристаллических твердых телах меньше, чем в поликристаллах. Однако объяснение [2] эффекта ускоренной диффузии в нанокристаллических твердых телах не учитывает роли зернограничных дислокаций в диффузионных процессах. Вместе с тем ансамбли зернограничных дислокаций характеризуются чрезвычайно высокой плотностью в нанокристаллических материалах и оказывают существенное влияние на многие физические свойства таких материалов (например, [11,12]). Основная цель настоящей работы — разработка теоретической модели, описывающей влияние переползания зернограничных дислокаций на ускорение процессов диффузии в нанокристаллических твердых телах.

## 1. Трансформация зернограничных дислокаций в нанокристаллических твердых телах

Синтез нанокристаллических твердых тел обычно осуществляется в сильно неравновесных условиях (например, [1–5]). При этом в зернограничной фазе образуется неравновесная дефектная структура. В частности, границы зерен содержат "избыточные" зернограничные дислокации, кроме того, геометрически необходимые зернограничные дислокации (дислокации, присутствие которых обеспечивает разориентировку границ и связано со структурной геометрией границ) хаотически смещены относительно своих равновесных пространственных положений [11–13] (рис. 1, *a*). В течение некоторого релаксационного периода после синтеза нанокристаллического образца происходит трансформация ансамбля зернограничных дислокаций, что сопровождается уменьшением энергии такого ансамбля. "Избыточные" дислокации аннигилируют, а геометрически необходимые дис-

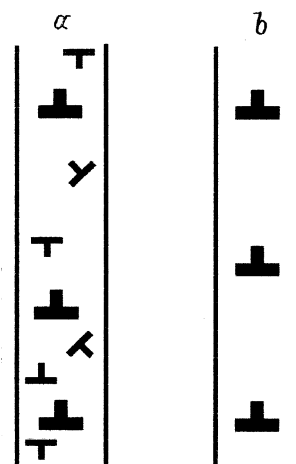


Рис. 1. Дислокационная структура неравновесных (*a*) и равновесных (*b*) границ зерен.

локации перемещаются в свои "равновесные" положения (рис. 1, *b*).

На наш взгляд, рассматриваемые трансформации зернограничных дислокаций оказывают существенное влияние на диффузионные процессы в нанокристаллических твердых телах. Действительно, перемещения зернограничных дислокаций сопровождаются изменениями их дилатационных полей, которые эффективно влияют на миграцию точечных дефектов — носителей диффузии, а переползание дислокаций в границах зерен сопровождается испусканием и поглощением точечных дефектов. В работе [14] влияние дилатационных полей зернограничных дислокаций на диффузию было детально исследовано в случае трансформации таких дислокаций при аморфизации границ зерен в нанокристаллических и поликристаллических твердых телах. В следующих разделах настоящей статьи рассмотрено влияние процессов переползания зернограничных дислокаций (как характерных процессов релаксации зернограничных структур) на эмиссию вакансий и соответствующее ускорение диффузии в нанокристаллических твердых телах.

## 2. Эмиссия вакансий при переползании зернограничных дислокаций

Переползание зернограничных дислокаций сопровождается испусканием и поглощением вакансий и межузельных атомов (рис. 2). При этом, поскольку подвижность вакансий существенно выше подвижности межузельных атомов [15], испускание вакансий ("отрыв" вакансий от дислокационного ядра и их последующее перемещение в прилегающую зернограничную фазу; см. рис. 2, *a*) происходит интенсивнее поглощения межузельных атомов (рис. 2, *b*). Следует отметить также, что поглощение вакансий при переползании зернограничной дислокации (рис. 2, *c*) требует постоянного подвода вакансий из окружающего материала, в то время как испускание вакансий (рис. 2, *a*) не связано с таким ограни-

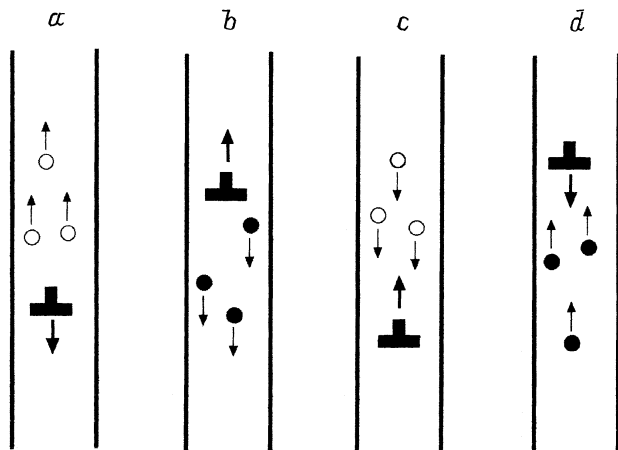


Рис. 2. Переползание зернограничных дислокаций.

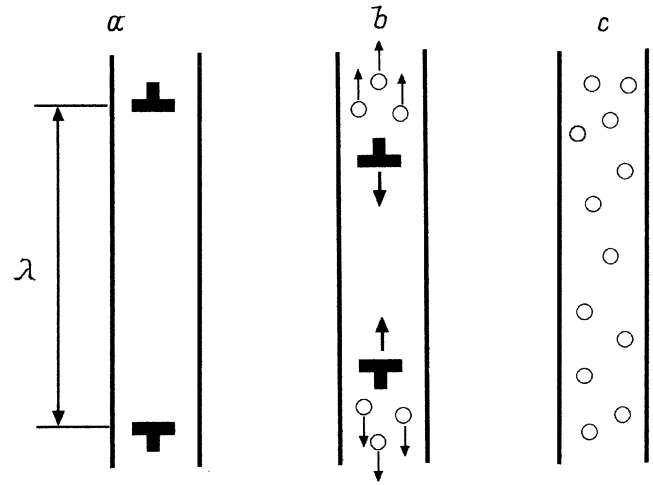


Рис. 3. Трансформация диполя зернограничных дислокаций.

чительным требованием. Поэтому испускание вакансий (рис. 2, *a*) происходит интенсивнее поглощения вакансий (рис. 2, *c*) (и тем более поглощения межузельных атомов (рис. 2, *d*)). Ввиду указанного выше в дальнейшем ограничимся рассмотрением влияния на диффузию только тех процессов переползания зернограничных дислокаций, которые связаны с испусканием вакансий (рис. 2, *a*).

Наибольший вклад в энергию неравновесных дефектных структур в границах зерен (рис. 1, *a*) обычно связан с существованием "избыточных" зернограничных дислокаций. Поэтому процессы переползания и аннигиляции таких дислокаций, сопровождающиеся эмиссией вакансий, являются характерными для релаксации зернограничных структур в нанокристаллических твердых телах. Рассмотрим в качестве примера переползание и последующую аннигиляцию двух зернограничных дислокаций, составляющих диполь вакансионного типа (рис. 3).

Поскольку поля напряжений дислокаций, составляющих диполь, эффективно экранируются с радиусом экранирования  $\lambda$  (где  $\lambda$  — плечо диполя; см. рис. 3, *a*), энергия  $W$  такого дислокационного диполя в рамках линейной теории упругости дислокаций [15,16] задаются следующим приближенным выражением:

$$W(\lambda) = 2W_d(\lambda) = \frac{Gb^2d}{2\pi(1-\nu)} \left[ \ln\left(\frac{\lambda}{r_0}\right) + z \right]. \quad (1)$$

Здесь  $W_d(\lambda)$  — энергия дислокации, характеризуемой радиусом  $\lambda$  экранирования ее полей напряжений,  $d$  — дислокационная длина,  $\pm \mathbf{b}$  — векторы Бюргерса дислокаций,  $G$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $r_0$  — радиус дислокационного ядра,  $Z$  — фактор, учитывающий вклад дислокационного ядра в энергию дислокации. Переползание одной из зернограничных дислокаций на среднее межатомное расстояние  $a$  в границе зерна (рис. 3, *a, b*) приводит к уменьшению энергии диполя на величину  $\Delta W = W(\lambda) - W(\lambda - a)$  и сопровождается эмиссией  $d/a$  вакансий. Поэтому энергия образования

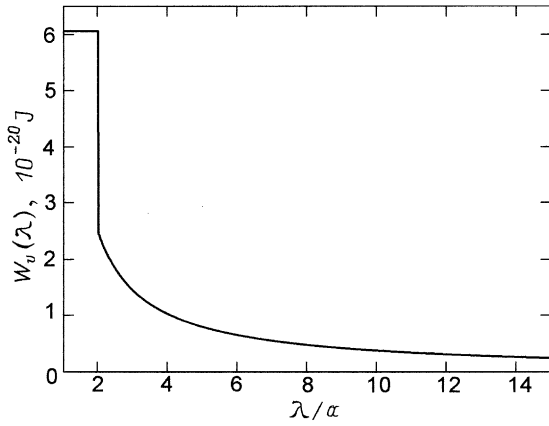


Рис. 4. Зависимость  $W_v$  от  $\lambda/a$ .

одной вакансии при переползании дислокаций, составляющих диполь (рис. 3, *a, b*), есть

$$\tilde{E}_v^f = E_v^f - W_v(\lambda), \quad (2)$$

где  $E_v^f$  — энергия образования вакансии в зернограничной фазе без дислокаций, а  $W_v(\lambda)$  — уменьшение энергии дислокационного диполя (рис. 3, *a*) при испускании одной вакансии

$$W_v(\lambda) = \frac{a}{d} \Delta W(\lambda) \approx \frac{Gb^2 a}{2\pi(1-\nu)} \ln \left( \frac{\lambda}{\lambda - a} \right). \quad (3)$$

Формула (3) справедлива в области значений  $\lambda > 2a$ . При  $\lambda \leq 2a$  поля напряжений дислокаций, составляющих диполь, локализованы в области дислокационных ядер, и энергия дислокаций определяется фактором  $Z$ . Переползание дислокаций по направлению к друг другу в области значений  $\lambda \leq 2a$  представляет собой по существу процесс аннигиляции дислокаций, при котором испускается  $2(d/a)$  вакансий, а энергия диполя  $W(\lambda = 2a) \approx \frac{Gb^2 dZ}{2\pi(1-\nu)}$  уменьшается до нуля. Как следствие, в области значений  $\lambda \leq 2a$  энергия диполя аннигилирующих дислокаций уменьшается при испускании одной вакансии на величину

$$W_v(\lambda) = \frac{a}{2d} W(\lambda = 2a) \approx \frac{Gb^2 aZ}{\pi(1-\nu)}. \quad (4)$$

Зависимость  $W_v$  от  $\lambda/a$ , задаваемая формулами (3) и (4) в области значений  $\lambda$  от 0 до  $15a$ , приведена на рис. 4 для следующих характеристических значений параметров  $G = 50$  ГПа,  $a \approx 0.3$  нм,  $b \approx a/3$ ,  $Z \approx 1$ ,  $\nu \approx 1/3$ . Характер указанной зависимости свидетельствует о том, что испускание вакансий облегчается при приближении дислокаций, составляющих диполь, друг к другу.

### 3. Влияние переползания зернограничных дислокаций на коэффициент диффузии

Коэффициент диффузии, осуществляющейся по вакансионному механизму (который обычно является наиболее эффективным), определяется следующей формулой (например, [15]):

$$D = D_0 \exp(-E_v^m/kT) \exp(-E_v^f/kT), \quad (5)$$

$k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $D_0$  — константа,  $E_v^m$  — энергия активации миграции вакансий. Множитель  $\exp(-E_v^f/kT)$  в формуле (5) характеризует равновесную концентрацию вакансий (как основных носителей диффузии) в твердом теле без учета влияния трансформаций дефектов и дилатационных полей на диффузию. Вблизи переползающих дислокаций (рис. 3) концентрация вакансий выше равновесной концентрации, поскольку условия зарождения вакансий ”мягче”. Количественно данный эффект характеризуется изменением энергии зарождения вакансий  $E_v^f \rightarrow \tilde{E}_v^f = E_v^f - W_v$  и соответствующим локальным изменением коэффициента диффузии  $D \rightarrow D^*$ , где  $D^*$  вблизи переползающих зернограничных дислокаций (рис. 3) имеет вид

$$\begin{aligned} D^* &= D_0 \exp(-E_v^m/kT) \exp(-(E_v^f - W_v)/kT) \\ &= D \exp(W_v/kT). \end{aligned} \quad (6)$$

Используя зависимость  $W_v(\lambda)$  (рис. 4) и усредняя фактор  $\exp(W_v/kT)$  по  $\lambda$  в интервале  $\lambda$  от 0 до  $15a$ , получим, что вблизи переползающих дислокаций (рис. 3) коэффициент диффузии  $D^* \approx 3 \cdot 10^5 D$ .

Средний коэффициент диффузии в твердом теле с переползающими зернограничными дислокациями есть  $\bar{D} \approx fD^*$ , где  $f$  — доля областей, в которых происходит указанное переползание. В нанокристаллических твердых телах в период релаксации (после синтеза нанокристаллических образцов в сильно неравновесных условиях) практически все границы зерен содержат неравновесные дефектные структуры, в частности, ”избыточные” дислокации, переползание которых ускоряет диффузию. При этом коэффициент  $f$  приближенно равен объемной доле зернограничной фазы, т.е.  $f \approx 0.1-0.5$  в зависимости от среднего размера зерна в нанокристаллическом твердом теле. При этом получаем, что  $\bar{D} = fD^* \approx (3-15)10^4 D$ . Таким образом, в период релаксации зернограничных структур переползание зернограничных дислокаций (рис. 3) существенно ускоряет диффузионные процессы, что характеризуется изменением среднего коэффициента диффузии на 4–5 порядков.

Макроскопические свойства нанокристаллических твердых тел существенным образом зависят от свойств границ зерен. В частности, трансформации зернограничных дислокаций способны оказать существенное влияние

на диффузионные свойства нанокристаллических твердых тел. Согласно результатам теоретического анализа, проведенного в настоящей работе, переполнение зернограничных дислокаций, составляющих диполи (рис. 3), сопровождается интенсивным испусканием вакансий, что ускоряет диффузию в нанокристаллических твердых телах на несколько порядков. Полученные теоретические оценки удовлетворительно согласуются с данными [2,9,10] экспериментального изучения диффузионных свойств нанокристаллических материалов с ГЦК решеткой.

## Список литературы

- [1] Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / Ed. by A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Institute of Physics Publ., Bristol and Philadelphia (1996).
- [2] H. Gleiter. *Progr. Mater. Sci.* **33**, 79 (1989).
- [3] R & D Status and Trends in Nanoparticles. Nanostructured Materials and Nanodevices in the United / Ed. by R.W. Siegel, E. Hu, M.C. Roco. International Technology Research Institute, Baltimore (1997).
- [4] Nanostructured Films and Coatings. NATO ARW Ser. / Ed. by G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalakos. Kluwer, Dordrecht (2000).
- [5] А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. УрО РАН, Екатеринбург (1998). 200 с.
- [6] H. Hahn, K.A. Padmanabhan. *Nanostruct. Mater.* **6**, 191 (1995).
- [7] R.W. Siegel, G.E. Fougere. *Nanostruct. Mater.* **6**, 205 (1995).
- [8] H.-E. Schaefer, R. Wurschum, T. Gessmann, G. Stockl, P. Scharwaechter, W. Frank, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, C. Moelle. *Nanostruct. Mater.* **6**, 869 (1995).
- [9] H. Gleiter. *Phys. Stat. Sol. (b)* **172**, 41 (1992).
- [10] J. Horvath, R. Birringer, H. Gleiter. *Solid State Commun.* **62**, 391 (1987).
- [11] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. *Nanostruct. Mater.* **4**, 93 (1994).
- [12] V.G. Gryaznov, L.I. Trusov. *Progr. Mater. Sci.* **37**, 289 (1993).
- [13] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. *Acta Metall. Mater.* **41**, 1033 (1993).
- [14] R.A. Masumura, I.A. Ovid'ko. *Mater. Phys. Mech.* **1** (2000).
- [15] В.И. Владимиров. Физическая теория пластичности и прочности. Ч. II. Точечные дефекты. Упрочнение и возврат. Изд-во ЛПИ, Л. (1975). 152 с.
- [16] Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 600 с.