

Иерархия ансамблей дефектов на поверхности нагруженной меди

© Х.Г. Килиан, В.И. Веттегрень*, В.Н. Светлов*

Университет г. Ульм,
D-89069 Ульм, Германия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 22 марта 2001 г.)

Изучена эволюция распределения нанодфектов, формирующихся на поверхности полированных фольг меди под действием растягивающего напряжения. Найдено, что нанодфекты образуют четыре ансамбля. Энергия образования и средний размер нанодфектов в соседних ансамблях отличаются в 3 раза. Когда концентрация нанодфектов в одном из ансамблей достигает термодинамически оптимального значения ($\approx 5\%$), часть из них рассасывается, а другая трансформируется в нанодфекты следующего ансамбля. Приложенная к образцу нагрузка непрерывно рождает нанодфекты, образующие первый ансамбль, что приводит к периодическим колебаниям концентрации нанодфектов во всех четырех ансамблях.

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

Исследования при помощи сканирующей туннельной микроскопии показали, что на полированной поверхности металлов (Cu, Au, Mo, Pd) под влиянием растягивающих напряжений [1–8] образуются дефекты с нанометровыми размерами (рис. 1). Они формируются и аннигилируют при движении полос материала в направлениях, параллельных плоскостям скольжения дислокаций. В [8] образование нанодфектов рассмотрено на основе модели обратимой агрегации атомных ступенек, образующихся при выходе дислокаций на поверхность металла. Оказалось, что распределение $n(y)$, где y — размер нанодфекта, т.е. длина его стенок, задано максимальным значением энтропии и описывается выражением для канонического распределения термодинамической вероятности, которое, как известно [9], имеет вид плотности Г-функции

$$n(y) = n_0 y^2 \exp(-\beta y \Delta U_0). \quad (1)$$

Здесь ΔU_0 — энергия агрегации атомных ступенек, $\beta \equiv 1/k_B T$, k_B — константа Больцмана, T — температура, n_0 — нормировочная постоянная.

Средний размер нанодфектов $\langle y \rangle$ связан с энергией их образования ΔU_0 выражением [8]

$$\langle y \rangle = \frac{\beta \Delta U_0}{3}. \quad (2)$$

Цель настоящей работы — исследовать кинетику накопления нанодфектов на поверхности нагруженной меди и иерархию распределения их ансамблей.

1. Методика эксперимента

Исследовались профили поверхности медных фольг чистотой 99.96% и толщиной около 60 μm . Образцы вырезались при помощи специальных ножей параллельно оси прокатки фольг, затем они полировались при

помощи пасты ГОИ и промывались в спирте и ацетоне. Для нагружения использовалось пружинное устройство, сконструированное в лаборатории.

Топограммы поверхности меди под напряжением 380 МПа, были записаны в различные моменты времени после приложения нагрузки. Окно измерений составляло $10 \times 10 \mu\text{m}$, а расстояние между двумя последовательными сканами — 100 nm. Таким образом, были зарегистрированы лишь те нанодфекты, длина которых составляла не менее 50 nm.

Форма нанодфектов на поверхности меди не зависит от их размера и имеет вид, показанный на рис. 1: одна из стенок нанодфекта приблизительно перпендикулярна поверхности, а вторая составляет с ней угол $\approx 30^\circ$. Поэтому для определения длины стенок нанодфекта y достаточно было измерить их глубину d (длину стенки, перпендикулярной поверхности) и вычислить y ($y \approx 3.92d$). Измерялась глубина нанодфекта на

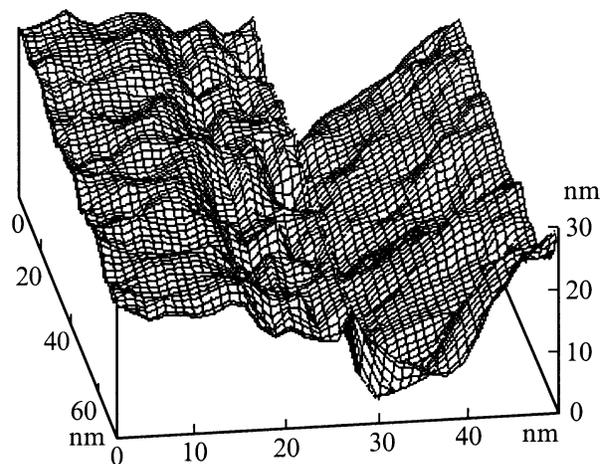


Рис. 1. Нанодфект, образовавшийся на поверхности меди под нагрузкой.

каждом из сканов. Крупные нанодфекты (длиной более 200–300 nm) сканы пересекали несколько раз, однако их глубина на двух последовательных сканах отличалась. Этот результат был объяснен на основе предположения, о том, что длина дислокаций, выходящих на поверхность, в наших образцах меньше 100 nm. Поэтому различные сечения крупного нанодфекта рассматривались как независимые.

Увеличение изображения в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности, составляло $6.7 \cdot 10^4$. Это позволило исследовать нанодфекты, глубина которых превышала ≈ 4 nm. Число нанодфектов на топограммах составляло от 1500 до 5500 в зависимости от времени, прошедшего после нагружения, что обеспечило получение достаточно достоверных статистических распределений нанодфектов по размерам.

2. Распределение дефектов по размерам

Детальный анализ топограмм показал, что эмпирическое распределение нанодфектов по размерам описывается при помощи выражения (1) только при малых

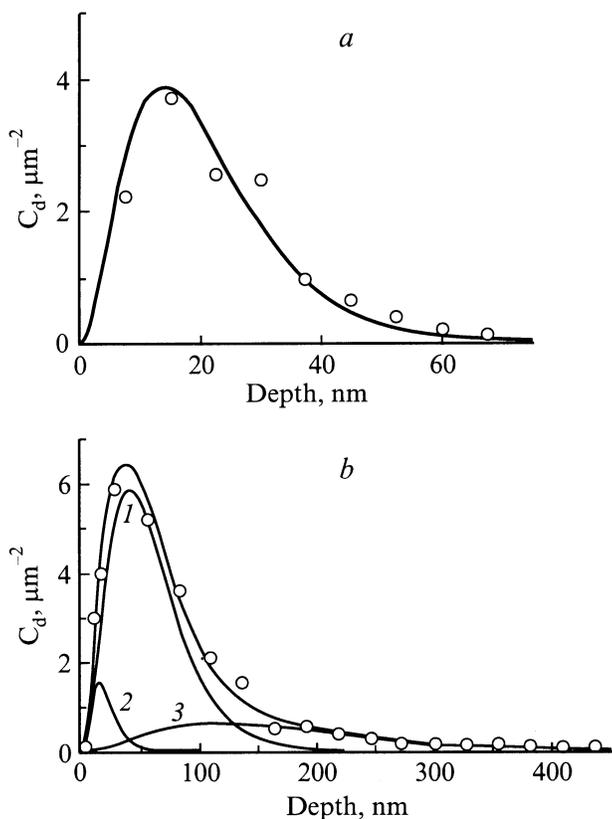


Рис. 2. Аппроксимация распределения нанодфектов на поверхности меди по глубине: *a* — через 21 h после нагружения при помощи выражения (1); *b* — через 144 h при помощи выражения (3), 1–3 — распределение нанодфектов для первого, второго и третьего ансамблей.

временах после нагружения ($t \leq 0.1\tau_f$), где τ_f — время до разрушения образца (долговечность) (рис. 2, *a*). При $t > 0.1\tau_f$ для описания распределения необходимо использовать по крайней мере четыре выражения (1) с различными значениями энергии ΔU_{0i} (рис. 2, *b*)

$$n_e(y) = \sum_{i=1}^4 n_{0i} y_i^2 \exp(-\beta y_i \Delta U_{0i}). \quad (3)$$

Следовательно, все нанодфекты могут быть разделены на четыре ансамбля. Энергия образования нанодфектов, формирующих первый ансамбль, составила $\Delta U_{01} \approx 0.058k_B T$, второй — $\Delta U_{02} \approx 0.019k_B T$, третий — $\Delta U_{03} \approx 0.0063k_B T$, четвертый — $\Delta U_{04} \approx 0.0021k_B T$. Средняя глубина нанодфектов в первом ансамбле $\langle d_1 \rangle = 20$, во втором — $\langle d_2 \rangle = 60$, в третьем — $\langle d_3 \rangle = 180$, в четвертом — $\langle d_4 \rangle = 550$ nm.

Таким образом, энергия образования и средняя глубина нанодфектов в соседних ансамблях различаются в 3 раза

$$\frac{\Delta U_{01}}{\Delta U_{02}} = \frac{\Delta U_{02}}{\Delta U_{03}} = \frac{\Delta U_{03}}{\Delta U_{04}} = \frac{\langle d_2 \rangle}{\langle d_1 \rangle} = \frac{\langle d_3 \rangle}{\langle d_2 \rangle} = \frac{\langle d_4 \rangle}{\langle d_3 \rangle} = 3. \quad (4)$$

Кроме распределения нанодфектов на поверхности нагруженных фольг Cu, Mo, Au и Pd выражение (1), описывает форму распределения агрегатов сажи по размерам в наполненных резинах [10], надмолекулярных образований на поверхности стеклообразного полиметилметакрилата [11], бактерий E-coli и грибов дрожжей [12], а также угловое распределение дислокационных границ в деформированных образцах Al [13]. Следовательно, в изученных системах стационарное Г-распределение по размерам устанавливается в состоянии, далеком от равновесия, даже если концентрация структурных единиц непрерывно изменяется во времени.

3. Кинетика накопления дефектов

Чтобы выяснить причины образования ансамблей, была исследована кинетика накопления нанодфектов со временем после нагружения. Для примера на рис. 3 приведены четыре фрагмента топограмм поверхности меди, записанные через 16, 165, 238 и 356 h после нагружения. Видно, что концентрация дефектов на топограммах, полученных через 16 и 238 h, больше, чем в двух других случаях (через 165 и 356 h).

Детальный анализ показал, что со временем осциллирует не только общая концентрация нанодфектов, но и их концентрация в каждом из четырех ансамблей. Период осцилляций составил ≈ 45 h (рис. 4). Осцилляции концентрации в соседних ансамблях происходят в противофазе: увеличение концентрации более крупных нанодфектов всегда сопровождается уменьшением концентрации более мелких. Таким образом, кинетика дефектообразования имеет иерархический характер: нанодфекты $i + 1$ -го ранга образуются только из нанодфектов i -го ранга. Например, из рис. 3 видно, что чем

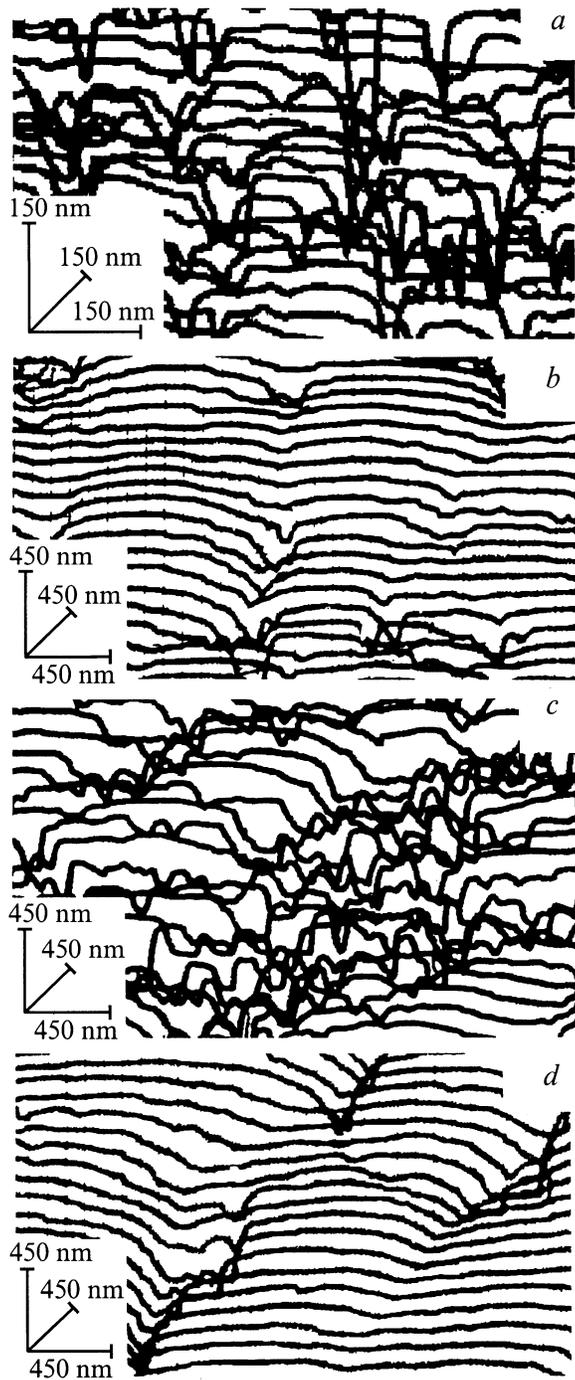


Рис. 3. Фрагменты топограмм поверхности меди в различные моменты времени после нагружения: через 16 (a), 165 (b), 238 (c) и 356 h (d).

больше глубина нанодфектов, формирующих ансамбль, тем позже начинаются периодические изменения концентрации нанодфектов со временем.

Ранее было обнаружено, что процесс возникновения трещин, образующихся в гранитах Westerly и Harcourt под влиянием сжимающих напряжений, также имеет иерархический характер, причем трещины образуют че-

тыре ансамбля [14,15]. По-видимому, иерархия дефектообразования в нагруженных материалах существует не только в металлах, но и в других твердых телах.

Максимальное значение концентрации нанодфектов в каждом из ансамблей составило $X_c = 5 \pm 1\%$. В [8] было показано, что это значение соответствует термо-

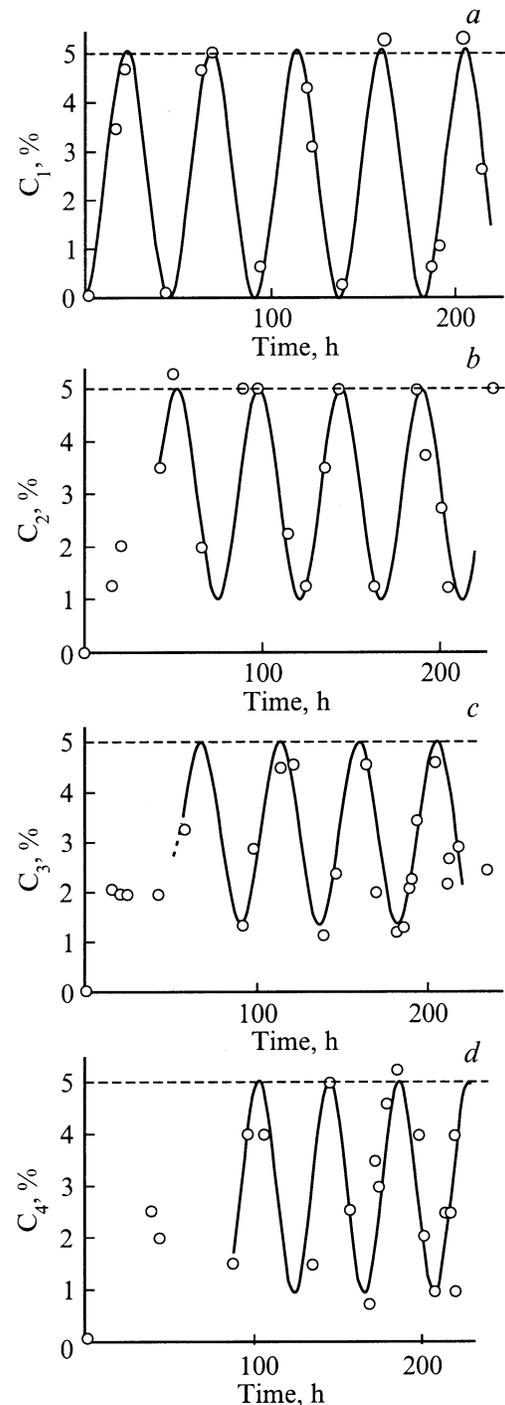


Рис. 4. Временные зависимости концентрации нанодфектов, образующих четыре ансамбля на поверхности меди. Средняя глубина нанодфектов в ансамбле составляет 20 (a), 60 (b), 180 (c) и 540 nm (d).

динамически оптимальной концентрации нанодфектов в поверхностном слое металлов. При такой концентрации среднее расстояние между двумя соседними дефектами $\langle L \rangle$ в e раз (где e — основание натуральных логарифмов) больше их среднего размера $\langle y \rangle$ [8]

$$\frac{\langle L \rangle}{\langle y \rangle} = \frac{1}{\sqrt[3]{X_c}} \approx 2.7. \quad (5)$$

Многочисленные исследования процесса накопления трещин в различных твердых телах (полимерах, металлах, ионных кристаллах, стеклах и горных породах) под нагрузкой [15–18] показали, что, когда концентрация трещин в объеме тела достигает такого значения, при котором начинает выполняться соотношение (5), они начинают укрупняться. Описанные выше результаты свидетельствуют о том, что критерий укрупнения (5) справедлив не только для трещин, но и для нанометровых дефектов на поверхности нагруженных металлов.

С помощью этого критерия явление осцилляций концентрации нанодфектов может быть объяснено следующим образом. Под напряжением дислокация выходит на поверхность, и на ней образуются нанодфекты первого ранга. Их концентрация растет до тех пор, пока не достигнет термодинамически оптимального значения $X_c \approx 0.05$, при котором энтропия смеси нанодфектов и атомов кристаллической решетки имеет максимальное значение [8]. Затем часть нанодфектов рассасывается, а другая увеличивает глубину в 3 раза и образует ансамбль нанодфектов второго ранга. Концентрация нанодфектов второго ранга растет, достигает 5%, после чего часть из них рассасывается, а другая трансформируется в нанодфекты третьего ранга и т. д. Этот процесс термодинамически выгоден, так как энергия образования новых, более крупных, нанодфектов в 3 раза меньше энергии образования старых — ”мелких”. Нагрузка действует на образец постоянно, рождая все новые и новые порции нанодфектов первого ранга. Поэтому после превращения части из них в нанодфекты второго ранга вновь начинают накапливаться нанодфекты первого ранга, и процесс циклически повторяется.

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

$$k_1 \approx 12\nu. \quad (6)$$

В наших условиях (комнатная температура, нагрузка 380 МПа) $\nu \approx 6.2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ и $k_1 \approx 7.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. В то же время скорость стационарной ползучести на два порядка меньше: $\dot{\epsilon} \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Если нанодфекты рождаются под действием тепловых флуктуаций, то энергия активации их рождения $U_1 = k_B T \ln \frac{k_0}{k_1} = k_B T \ln \frac{10^{13}}{k_1} \approx 43 \text{ kJ/mol}$, а энергия активации стационарной ползучести $U_0 = k_B T \ln \frac{10^{13}}{\dot{\epsilon}} \approx 52 \text{ kJ/mol}$.

4. К вопросу о механизме укрупнения нанодфектов

В исследованиях по накоплению трещин в нагруженных материалах их укрупнение при выполнении критерия (5) объяснялось на основе предположения, что трещины располагаются в нагруженном теле хаотично. Поэтому возможно появление кластеров, в которых несколько мелких трещин оказываются весьма близко друг от друга и, объединяясь, формируют крупную трещину.

Эти представления согласуются с результатами исследований нанодфектов. Стенки нанодфектов состоят из ”ступенек” (рис. 1) шириной от 5 до 50 nm, которые образуются при выходе дислокаций [1,2,5,6], испущенных кластером из близко лежащих источников.

Кроме того, из вышеописанных результатов следует, что сами кластеры источников дислокаций в поверхностном слое нагруженного металла располагаются делокализовано. Проведенный анализ распределения нанодфектов показывает, что кластеры источников дислокаций также образуют четыре ансамбля, распределение в каждом из которых описывается выражением (1) для плотности Г-функции.

Длина стенок нанодфектов в ансамбле первого ранга составляет $\approx 80 \text{ nm}$, они образуются при испускании ≈ 300 дислокаций кластерами из источников первого ранга. Следующий ансамбль состоит из кластеров источников дислокаций второго ранга, испускающих ≈ 900 дислокаций, третий — из кластеров, испускающих ≈ 2700 дислокаций, четвертый — из кластеров, испускающих ≈ 8000 дислокаций.

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

Таким образом, в данной работе было установлено, что нанодфекты на поверхности нагруженной меди образуют четыре ансамбля. Энергия образования нанодфектов в каждом из следующих ансамблей в 3 раза меньше, а размер — в 3 раза больше, чем в предыдущем. Когда концентрация нанодфектов в одном из ансамблей достигает термодинамически оптимального значения ($\approx 5\%$), часть из них рассасывается, а другая трансформируется в нанодфекты следующего ансамбля. Приложенная к образцу нагрузка непрерывно рождает нанодфекты, образующие первый ансамбль, что приводит к периодическим колебаниям концентрации нанодфектов во всех четырех ансамблях.

Список литературы

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

- [3] G. Welzel, J. Plessing, H. Neuhauser. Phys. Stat. Sol. (a) **166**, 791 (1997).
- [4] J. Plessing, Ch. Achmus, H. Neuhauser, B. Schonfeld, G. Kostorz. Z. Metallkd. **88**, 8, 630 (1997).
- [5] В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. ФТТ **40**, 4, 668 (1998).
- [6] В.И. Веттегрень, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. Неорганические материалы **35**, 6, 756 (1999).
- [7] M. Kugler, A. Hampel, H. Neuhauser. Phys. Stat. Sol. (a) **175**, 513 (1999).
- [8] Х.Г. Килиан, В.И. Веттегрень, В.Н. Светлов. ФТТ **42**, 11, 2024 (2000).
- [9] B.L. Lavenda. Statistical Physics. A Probabilistic Approach. J. Wiley & Sons, Inc, N. Y. (1997). 432 p.
- [10] H.G. Kilian. To be published in Rubber Chem. Techn. (2001).
- [11] H.G. Kilian, R. Metzler, B. Zink. J. Chem Phys. **107**, 12, 8697 (1997).
- [12] H.G. Kilian, M. Koepp, V.I. Vettegren. To be published in Prog. Coll. & Polym. Sci. (2001).
- [13] D.A. Hughes, Q. Liu, D.C. Crzan, N. Hansen. Acta Mater. **45**, 1, 105 (1997).
- [14] Н.Г. Томилин, Е.Е. Дамаскинская, В.С. Куksenko. ФТТ **36**, 10, 3101 (1994).
- [15] V. Kuksenko, N. Tomilin, E. Damaskinskaja, D. Lockner. Pure Appl. Geophys. **146**, 2, 253 (1996).
- [16] V.S. Kuksenko, V.S. Ryskin, V.I. Betehtin, A.I. Slutsker. Int. J. Fracture Mech. **11**, 4, 829 (1975).
- [17] В.П. Тамуж, В.С. Куksenko. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Зинатне, Рига (1978). 294 с.
- [18] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования разрушения конструкционных материалов. Политехника, СПб (1993). 526 с.
- [19] Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Высш. шк., М. (1969). 432 с.