

О наноструктурировании и пластичности кристалла при сжатии

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 сентября 2015 г.)

Исходя из зависимости поверхностной энергии и поверхностного давления от размера, формы и плотности нанокристалла, дано объяснение наноструктурированию кристалла на домены при всестороннем сжатии, пластичности барически наноструктурированного твердого тела и бимодальному характеру распределения числа доменов по размеру.

Введение

Очевидно, что с ростом всестороннего (гидростатического) давления величины флуктуаций в термодинамически равновесном монокристалле простого (однокомпонентного) вещества должны уменьшаться. Исходя из этих соображений, казалось бы, при сжатии монокристалла его структура должна становиться более однородной. Однако, как показывают эксперименты [1–3], так происходит только при относительно низких степенях всестороннего сжатия (при $V/V_0 > 0.85$), а при больших сжатиях (при $V/V_0 < 0.6$) структура монокристалла простого вещества переходит в нанокристаллическую доменную форму. Домен — это область кристалла, отличающаяся от соседних областей направлением вектора сдвига и имеющая межкристаллитную поверхность. Здесь V — молярный объем кристалла при давлении P и температуре T , V_0 — при $P = 0$ и $T = 0$ К.

Было замечено [3], что гистограммы распределения числа доменов (образующихся при „мегапластических“ деформациях) от их характерного линейного размера имеют два максимума: $d_{s1} < d_{s2}$. Здесь $d_s = \Sigma_s^{1/2}$, где Σ_s — площадь электронно-микроскопического изображения домена. То есть образующиеся при наноструктурировании домены имеют бимодальное распределение по размеру.

Почти все теоретические методы, изучающие влияние наноструктурирования на прочностные либо пластичные свойства материалов, исходят из того, что межкристаллитная поверхность в кристалле уже существует, и не отвечают на вопрос: почему, начиная с определенного давления, происходит процесс фрагментации (наноструктурирования) кристалла на домены с четко выраженной междоменной поверхностью? Казалось бы, создание междоменной поверхности (Σ) при переходе монокристалла в наноструктурное состояние должно переводить систему в менее устойчивое состояние из-за вклада поверхностной энергии $\Sigma \cdot \sigma$, где σ — удельная (на единицу площади) поверхностная энергия. Почему же реализуется процесс барического наноструктурирования монокристалла? Почему наноструктурированное при сжатии твердое тело становится пластичным? По-

чему гистограммы распределения числа образующихся при нанофрагментации доменов от их размера имеют бимодальный вид? Ответы на эти вопросы можно получить, если изучить зависимость поверхностной энергии и поверхностного давления от размера и формы нанокристалла при различных плотностях и температурах.

О поверхностной энергии и поверхностном давлении для нанокристалла

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов, ограниченную поверхностью Σ . Если число атомов в системе не изменяется, то изменение свободной энергии Гельмгольца (F) при вариации температуры (T), объема (V) и площади поверхности (Σ) обычно представляют в виде [4,5]

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s dT - P dv + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right), \quad (1)$$

где $s = S/N$ и $v = V/N$ — удельные (на атом) значения энтропии и объема системы.

Из формулы (1) легко видеть, что удельная поверхностная энергия равна

$$\sigma(T, v, N) = \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial(\Sigma/N)}\right)_{T, v, N}.$$

Но при $N = \text{const}$ нельзя изоморфно (т.е. при постоянной форме) изменить площадь поверхности, не изменив при этом объем, ибо $\Sigma \sim V^{2/3}$. Поэтому определить функцию σ можно только путем изохорно-изотермической деформации формы наносистемы, т.е. из выражения [6,7]

$$\begin{aligned} \sigma(T, v, N, f) &= \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial(\Sigma/N)}\right)_{T, N, v} \\ &= \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial f}\right)_{T, N, v} / \left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial f}\right)_{T, N, v}, \quad (2) \end{aligned}$$

где f — некоторый параметр, который управляет формой поверхности.

Из (1) видно, что давление в системе должно вычисляться по формуле

$$P(T, v, N) = - \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial v} \right)_{T,N,\Sigma}. \quad (3)$$

Но при постоянных значениях T, N и Σ нельзя изменить удельный объем ограниченной поверхностью наносистемы. Поэтому для того, чтобы обойти данную неопределенность, будем далее определять давление, как изменение удельной свободной энергии Гельмгольца с изменением удельного объема при постоянных значениях N и T .

Представим свободную энергию в виде [4]

$$F(T, v, N, f) = F_{in}(T, v) + \sigma(T, v, N, f)\Sigma(v, N, f), \quad (4)$$

где свободная энергия Гельмгольца для объема системы равна

$$F_{in}(T, v) = N \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{F(T, v, N, f)}{N} \right]_{v=\text{const}}, \quad (5)$$

а поверхность $\Sigma(v, N, f)$ является геометрической поверхностью, не имеющей объема, т.е. поверхностью Гиббса [4,5].

Таким образом, используя (4) и (5), определим давление в наносистеме выражением следующего вида:

$$P(T, v, N, f) = - \left[\frac{\partial(F/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{in}(T, v) - P_{sf}(T, v, N, f). \quad (6)$$

Здесь P_{in} — это „объемное“ давление, т.е. давление, определяемое без учета поверхностного члена в (1) и в (4):

$$P_{in}(T, v) = - \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v} \right]_{T,N}. \quad (7)$$

Функция P_{sf} — это поверхностное давление, которое равно [7–9]

$$P_{sf}(T, v, N, f) = \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p). \quad (8)$$

Первый множитель в (8) — это давление Лапласа, которое определяется изменением площади поверхности с изменением объема наносистемы в вакууме

$$P_{ls}(T, v, N, f) = \sigma \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N}. \quad (9)$$

Выражение для функции Δ_p из формулы (8) имеет вид

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N}. \quad (10)$$

Для жидкой фазы выполняется $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Как было показано в [10], условие $\Delta_p = 0$ можно использовать в качестве „поверхностного“ критерия плавления для кристалла с геометрической поверхностью Гиббса. Но для твердой фазы считать $\Delta_p = 0$ нельзя. Причем наличие функции Δ_p в (8) приводит к эффектам, присущим только твердой фазе наносистемы [7–9]:

1) если $\Delta_p > 0$, то для нанокристалла всегда выполняется $P_{sf} < P_{ls}$,

2) при $\Delta_p > 1$ поверхностное давление становится растягивающим $P_{sf} < 0$.

Если кристаллическая структура (характеризуемая k_p — коэффициентом упаковки) и форма поверхности (характеризуемая параметром f) не изменяются при изотермическом изменении удельного объема, то функции P_{ls} из (9) и Δ_p из (10) примут вид

$$P_{ls} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} = \frac{2}{3} \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right), \quad (11)$$

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N} = - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f}, \quad (12)$$

где $c(N, f)$ — среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов: $c = (6k_p v / \pi)^{1/3}$.

Таким образом, для дальнейших расчетов нужно определить функцию $\sigma(T, v, N, f)$ из формулы (2). Для этого необходимо принять некую геометрическую модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности.

О геометрической RP-модели нанокристалла

Как и в работах [6–9], положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием. Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластинчатой формы $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равное $N = \text{INT}[fN_{po}^3/\alpha]$, изменяется в пределах: $\text{INT}[2^3/\alpha] \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры. Функция $\text{INT}[x]$ округляет аргумент x до целого значения, ибо число атомов — величина целая.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы [6,7]. При этом структуру системы полагаем

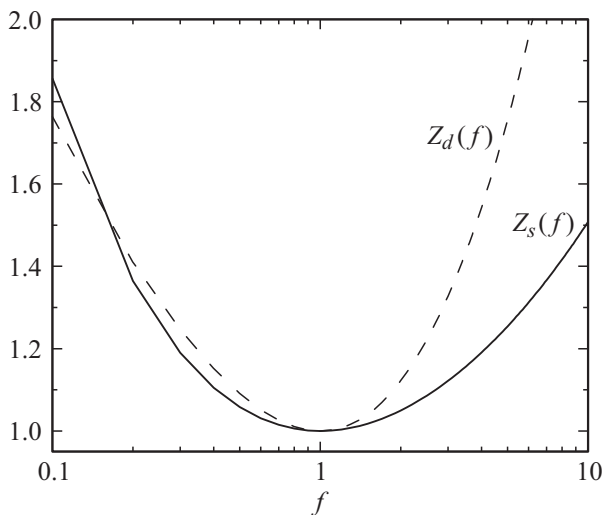


Рис. 1. Изменения функций формы от аргумента f .

неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , назовем RP-моделью.

В рамках RP-модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при вариации аргументов N и f равно [6,7]

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (13)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ — координационное число для макрокристалла.

Объем RP-модели не зависит от формы поверхности: $V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3$. Но площадь поверхности Σ и диаметр (di — расстояние между наиболее удаленными атомами) зависят от формы RP-модели [6,7]

$$\Sigma = 6c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f), \quad di = 3^{1/2} c \alpha_d (N \alpha)^{1/3} Z_d(f), \quad (14)$$

где $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ и $\alpha_d \cong \alpha^{1/3}$ — параметры, учитывающие плотность упаковки атомов на грани и на ребре нанокристалла.

Функции формы из выражений (13) и (14) равны

$$Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3}), \quad (15)$$

$$Z_d(f) = [(2 + f^2)/(3f^{2/3})]^{1/2}. \quad (16)$$

Данные функции достигают минимума при $f = 1$, т.е. для формы куба. Для пластинчатых (где $f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм параллелепипеда значения $Z_s(f)$ и $Z_d(f)$ больше единицы, как это показано на рис. 1. Поэтому при любом значении N в точке $f = 1$, т.е. для кубической формы параллелепипеда, функция $k_n^*(f)$ имеет максимум, а функции $\Sigma(f)$ и $di(f)$ имеют минимумы.

Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе атомов, из которого можно

построить бездефектный куб: $N_{\text{cub}} = \text{INT}[N_{po}^3/\alpha]$, где $N_{po} = 2, 3, 4, \dots$. При „некубическом“ значении числа атомов $N \neq N_{\text{cub}}$ бездефектный параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем $k_n^*(N_{\text{cub}} \pm 1) < k_n^*(N_{\text{cub}})$.

В рамках RP-модели удельная поверхностная энергия грани (100) нанокристалла и давление Лапласа определяются выражениями [6–9]:

$$\sigma = \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial k_n^*} \right)_{T, N, v} \left(\frac{\partial k_n^*}{\partial Z_s(f)} \right)_{N, k_p} / \left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial Z_s(f)} \right)_{N, c, k_p} \\ = \frac{-1}{6c^2 \alpha_s N} \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial k_n^*} \right)_{T, N, v}, \quad (17)$$

$$P_{ls} = \frac{2\sigma}{3V} = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c(N, f)} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c(N, f)} \sigma. \quad (18)$$

Очевидно, что в „термодинамическом пределе“ (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) функция σ стремится к значению $\sigma(N = \infty)$, а функции P_{ls} из (18) и P_{sf} из (8) исчезают, ибо в этом случае, согласно (13), имеем $k_n^*(N \rightarrow \infty) \rightarrow 1$.

Таким образом, для вычисления функции $\sigma(T, v, N, f)$ с помощью (17) необходимо определить функцию свободной энергии Гельмгольца $F(T, v, k_n^*)$.

Термодинамические функции для RP-модели нанокристалла

Пусть взаимодействие атомов простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми–Леннард–Джонса [5,7], который имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (19)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, b и a — параметры: $b > a \geq 1$.

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, для удельной свободной энергии Гельмгольца RP-модели можно принять [5,7]

$$\frac{F}{Nk_n(\infty)} = \left(\frac{k_n^*}{2} \right) DU(R) + 3 \frac{k_B \Theta_E}{k_n(\infty)} \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \quad (20)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, Θ_E — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая (Θ) соотношением [11] $\Theta = (4/3)\Theta_E$. Функция $U(R)$ получается из (19) при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“:

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a},$$

где $R = r_0/c$ — линейная относительная плотность.

Как показано в [7,12], температуру Дебая можно определить в виде

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c)\xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c)\xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (21)$$

Здесь функция $A_w(k_n, c)$ возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)},$$

где \hbar — постоянная Планка, m — масса атома.

Из (21) можно найти выражения для первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайзена

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)},$$

где введен параметр: $X_w = A_w \xi / \Theta$. Отметим, что при получении (21) мы полагали величину Θ (а потому и γ , и q) не зависящей от температуры. Если же функцию Θ считать зависящей от температуры, то выражение (21) усложнится [7,12].

Используя (20) и (21), для удельной поверхностной энергии грани (100), для функции Δ_p и для поверхностного давления можно получить [6–9]

$$\sigma = - \frac{k_p(\infty) D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} L_E(N, f), \quad (23)$$

$$\Delta_p = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)} \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \quad (24)$$

$$P_{sf} = \frac{k_n(\infty) D R^3}{6\alpha r_0^3} (1 - k_n^*) \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}. \quad (25)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T),$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma(N, f)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{D k_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (26)$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]} > 0.5, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T},$$

$$t_y(y) = - \frac{d \ln(y E_w)}{d \ln(y)} = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]} \geq 0.$$

При низких давлениях и комнатных температурах, т.е. при $R = r_0/c \cong 1$ и $T \cong \Theta_E$, имеем $U(R \cong 1) \cong -1$, $U'(R \cong 1) \cong 0$, $E_w(y \cong 1) \cong 1.082$, $t_y(y \cong 1) \cong 0.15$. Отсюда для „классического“ вещества (для которого энергия „нулевых колебаний“ много меньше глубины межатомного потенциала, т.е. $k_n D / (k_B \Theta_E) \gg 1$, $X_w \ll 1$, $q \ll \gamma$ и $H_w \ll 1$) имеем $L_E(R \cong 1) \cong -1$. Тогда из (23)–(26) следуют соотношения

$$\sigma(R \cong 1, y \cong 1) \cong \frac{k_n(\infty) D}{12\alpha^{2/3} r_0^2} > 0, \quad (27)$$

$$\Delta_p(r \cong 1, y \cong 1) \cong 1 + \frac{9}{2} \left[1 - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w$$

$$= 1 - \frac{9}{2} \gamma (0.15 - X_w) H_w(R \cong 1, y \cong 1) > 0,$$

$$P_{sf}(R \cong 1, y \cong 1) \cong \frac{3k_n(\infty) D}{2\alpha r_0^3} (1 - k_n^*) \gamma (0.15 - X_w)$$

$$\times H_w < P_{ls}(R \cong 1, y \cong 1) \cong \frac{k_n(\infty) D}{3\alpha r_0^3} (1 - k_n^*).$$

Таким образом, при низких давлениях и комнатных температурах ($R \cong 1, y \cong 1$) поверхностная энергия положительна, функция Δ_p лежит в интервале $0 < \Delta_p < 1$, т.е. поверхностное давление сжимает нанокристалл $P_{ls} > P_{sf} > 0$.

О фрагментации при сжатии или растяжении кристалла

Как видно из (21) и (22), при предельном всестороннем сжатии ($V/V_0 \rightarrow 0$, т.е. при $c/r_0 \rightarrow 0$, $A_w \rightarrow \infty$ и $X_w \rightarrow \infty$) выполняются соотношения вида

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4k_n(\infty) D}{9k_B}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = \gamma_{\min} = 0,$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b+2}{3}, \quad (28)$$

где $V/V_0 = (c/r_0)^3$, $V_0 = N_A [\pi / (6k_p)] r_0^3$ — нормальный объем, N_A — число Авогадро.

При предельном всестороннем растяжении кристалла ($V/V_0 \rightarrow \infty$, т.е. при $c/r_0 \rightarrow \infty$, $A_w \rightarrow 0$ и $X_w \rightarrow 0$) выполняются соотношения иного вида

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \Theta = 0, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \gamma = \gamma_{\max} = \frac{b+2}{6}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} q = 0. \quad (28)$$

Из (23)–(26) и (28) при предельном сжатии получим соотношения

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \sigma = - \left[\frac{k_n(\infty) D a}{12\alpha^{2/3} r_0^2 (b-a)} \right] \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+2} = -\infty, \quad (30)$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} P_{sf} = \left[\frac{k_n(\infty)Dab}{6ar_0^3(b-a)} \right] (1 - k_n^*) \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+3} = +\infty.$$

Для предельного растяжения кристалла из (23)–(26) и (29) получим

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \sigma = - \left[\frac{k_B T}{4\alpha^{2/3} r_0^2 k_n^*} \right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = -0, \quad (31)$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} P_{sf} = - \left[\frac{k_n(\infty)Dab}{6ar_0^3(b-a)} \right] (1 - k_n^*) \lim_{R \rightarrow 0} R^{a+3} = -0.$$

Таким образом, из (30) и (31) следует, что при сжатии кристалла меньше определенного значения (при $V/V_0 \leq (V/V_0)_{frs}$) или при всестороннем растяжении объема выше определенной величины (при $V/V_0 \geq (V/V_0)_{frL}$) поверхностная энергия кристалла становится отрицательной, как это и было показано ранее в [6,13,14].

Из (23) также видно, что существует такое значение температуры: $T_\sigma \gg \Theta_E(V/V_0)$, выше которой величина σ отрицательна при любом значении V/V_0 . Выражение для „температуры фрагментации“, согласно (23), имеет вид

$$T_\sigma = \frac{(b+2)Dk_n(N, f)}{18(b-a)k_B} \max \left[\frac{bR^a - aR^b}{\gamma(R)} \right] \approx \frac{k_n(N, f)D}{3k_B}. \quad (32)$$

Легко понять, что при $\sigma < 0$ должна начаться фрагментация: кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии).

В работе [16] был предложен „локализационный“ критерий фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж), согласно которому ФПК-Ж начинается (и плавление, и кристаллизация), когда доля участвующих в диффузионном движении (делокализованных) атомов (N_d) достигнет определенной величины, равной

$$x_d(S-L) = (N_d/N)_{S-L} \cong 10^{-2}. \quad (33)$$

Было показано, что данный критерий обобщает критерий плавления Линдемманна на случай кристаллизации, и критерий кристаллизации Левена на случай плавления. В дальнейшем было показано, что критерий (33) применим также и к нанокристаллу [17], и к процессу размягчения стекла [18].

Расчеты показали, что величина степени всестороннего растяжения $(V/V_0)_{frL}$, при котором удельная поверхностная энергия переходит в отрицательную область для всех изученных веществ (для кристаллов инертных газов [19], для железа [13], для алмаза, кремния и германия [20]) лежит, согласно критерию ФПК-Ж (33), в области жидкой фазы. Таким образом, при $V/V_0 \geq (V/V_0)_{frL}$ выполняется $x_d > x_d(S-L)$. Поэтому кристалл при всестороннем растяжении переходит в жидкую фазу, не достигая отрицательного значения поверхностной энергии. Но условие фрагментации может достигаться при одноосном растяжении после достижения предела текучести.

При переходе из неустойчивого при $V/V_0 \leq (V/V_0)_{frs}$ монокристаллического состояния в более энергетически выгодное (из-за $\sigma < 0$) наноструктурное состояние будет выделяться энергия, связанная с образованием поверхности. Причем энергия будет тем большей, чем больше было внешнее давление и чем до меньшего размера домена фрагментировал монокристалл, как это и было показано нами в работе [21].

Отметим, что межкристаллитная поверхностная энергия домена (σ_d) в наноструктурированном твердом теле связана с поверхностной энергией нанокристалла со свободной поверхностью соотношением [22]: $\sigma_d = \chi\sigma(100)$, где коэффициент χ зависит от индексов контактирующих граней доменов: $1 > \chi > 0$.

О пластичности наноструктурированного при сжатии кристалла

Так как при $V/V_0 \leq (V/V_0)_{frs}$ выполняется неравенство $\sigma \leq 0$, давление Лапласа в соответствии с (18) будет отрицательным: $P_{ls} \sim \sigma < 0$, т.е. растягивающим. Но функция $\sigma(1 - \Delta_p)$ при сжатии нано- или макрокристалла изменяется в точке фрагментации непрерывно, как это показано на рис. 2 для кристалла железа ($m(\text{Fe}) = 55.847 \text{ a.m.u.}$) с ОЦК-структурой: $k_n(\infty) = 8$, $k_p = 0.6802$. Поэтому поверхностное давление: $P_{sf} = P_{ls}(1 - \Delta_p) \sim \sigma(1 - \Delta_p) > 0$, в соответствии с (25) непрерывно растет с ростом плотности нанокристалла при сжатии.

Образовавшийся в условиях сжатия домен будет испытывать дополнительное поверхностное давление (P_{sf}), которое будет тем больше, чем больше внешнее давление (рис. 2). Появившееся при фрагментации поверхностное давление еще более сожмет оконтуренный поверхностью домен. Это приведет к самосжатию образующихся при фрагментации доменов и к освобождению некоторого пространства между ними. Поэтому образующееся при барической фрагментации наноструктурное состояние вещества будет текучим подобно жидкой фазе: оно примет форму сосуда, в котором находится.

Легко понять, что при фрагментации возрастает роль межкристаллитной самодиффузии вследствие роста эффективного коэффициента самодиффузии. Например, для металлов с ОЦК-структурой отношение энергий активации самодиффузии по границам доменов (E_g) и в объеме равно [23]: $E_g/E_d = 0.55-0.7$. Поэтому при переходе кристалла в наноструктурное состояние коэффициент самодиффузии в нем значительно возрастает.

Если давление, под которым находится пластичная наноструктурная среда, снижать так, чтобы система не успела срелаксировать в монокристаллическое состояние, то при $P = 0$ получится метастабильное наноструктурированное твердое тело, в котором поверхностное давление будет много меньше, чем в сжатом состоянии и которое уже не будет пластичным. Размер домена в

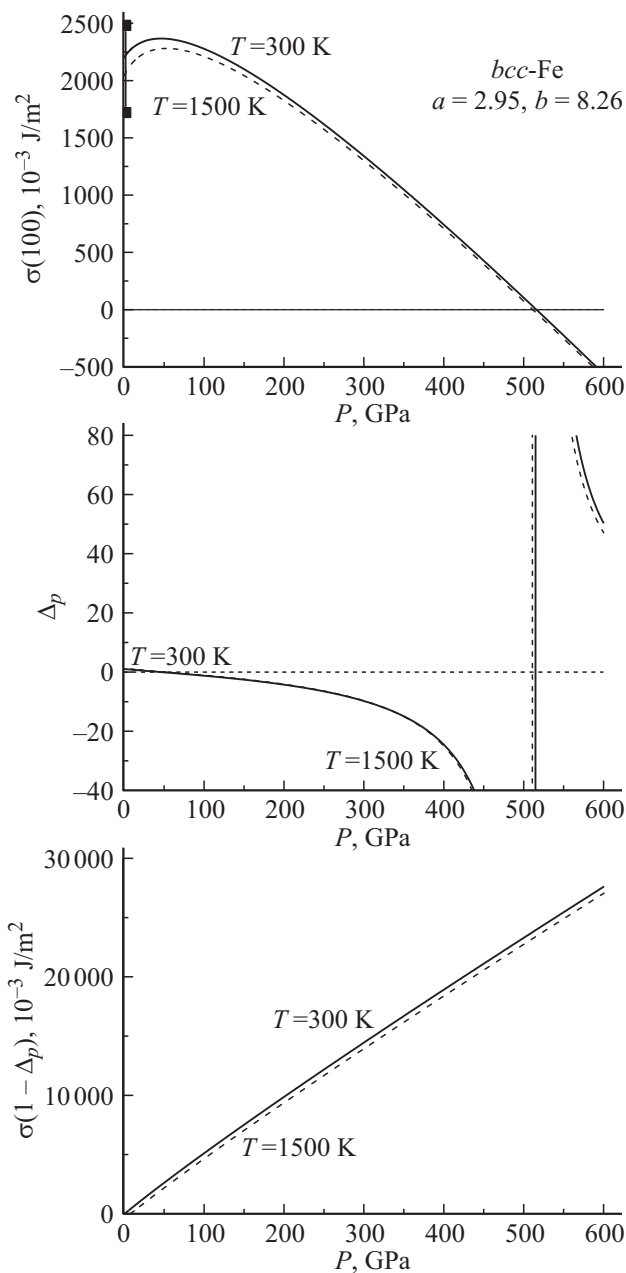


Рис. 2. Изотермические зависимости от давления (в GPa) в макрокристалле ОЦК-железа для следующих функций: удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} J/m^2) грани (100) — верхний рисунок, $\Delta_p(P)$ — средний рисунок, $\sigma(1 - \Delta_p)$ — нижний рисунок. Сплошная линия — изотерма $T = 300 \text{ K}$, штриховая линия — изотерма $T = 1500 \text{ K}$. Вертикальная линия на верхнем рисунке показывает область разброса экспериментальных данных для $\sigma(100)$ при $P \approx 0$ [7]: $\sigma(100)/[10^{-3} \text{ J/m}^2] = (1720 - 2480)$. Параметры межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса (19) для ОЦК-Fe были определены в [15].

наноструктурированном твердом теле будет тем больше, чем медленнее снижалось давление и чем выше была температура, при которой проходило снижение давления. Со временем домены в метастабильном (при $P = 0$)

наноструктурированном твердом теле будут расти с уменьшением межкристаллитной поверхности и с выделением тепла (соответствующего этому уменьшению поверхности).

О бимодальном распределении доменов по размеру

Относительно природы бимодального распределения доменов по размерам было высказано мнение, что максимум с размером d_{s1} соответствует доменам деформационного происхождения, а второй максимум с размером $d_{s2} > d_{s1}$ — соответствует рекристаллизованным доменам [3]. Вместе с тем данную бимодальность можно объяснить исходя из зависимости энергетических параметров нанокристалла от формы его поверхности.

Исходя из (19) и (20) и используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, для удельной (на атом) энергии связи атомов в нанокристалле при $T = 0 \text{ K}$ можно принять [7,21]

$$\varepsilon_b(R, N, f) = [k_n(N, f)/2]DU(R). \quad (34)$$

Из (34) видно, что при постоянных значениях k_p и $V/V_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ функция $\varepsilon_b(N)$ имеет осциллирующий вид с экстремумами при значениях N_{cub} , т.е. для нанокристаллов в форме куба. При определенном значении межатомного расстояния $\delta = r_0(a/b)^{1/(b-a)}$, функции $U(R)$ и ε_b меняют знак.

Определим „нулевое“ давление (P_0) как давление, при котором поверхностная энергия макрокристалла переходит в отрицательную область: $P_0 = P(\sigma = 0)$. Определим также „граничное“ давление P_δ как давление, при котором энергия связи макрокристалла меняет знак: $P_\delta = P(U = 0)$. Очевидно, что P_0 — это давление необходимое, а P_δ — это давление, достаточное для начала фрагментации кристалла: $P_0(T, R_{fr}) < P_\delta(R_\delta)$, где $R_{fr} = (V/V_0)_{fr}^{-1/3}$ и $R_\delta = r_0/\delta = (V/V_0)_\delta^{-1/3}$. Как показано в [21], с ростом температуры величины R_{fr} и P_0 уменьшаются.

При „низком давлении“ выполняются неравенства вида

$$P < P_0(T, R_{fr}) < P_\delta(R_\delta), \\ R < R_\delta, \quad U(R) < 0, \quad \sigma(T, R) > 0. \quad (35)$$

При условии (35) нанокристаллу энергетически выгоднее уменьшить величину $\varepsilon_b < 0$, как это показано на рис. 3. Это приводит к следующему: 1) к росту N , т.е. к увеличению размера нанокристалла, 2) к уменьшению $Z_s(f)$, т.е. для RP-модели более устойчивыми будут нанокристаллы с кубической формой, где $f = 1$.

В случае „высокого давления“ выполняется

$$P > P_\delta(R_\delta) > P_0(T, R_{fr}), \\ R > R_\delta, \quad U(R) > 0, \quad \sigma(T, R) < 0. \quad (36)$$

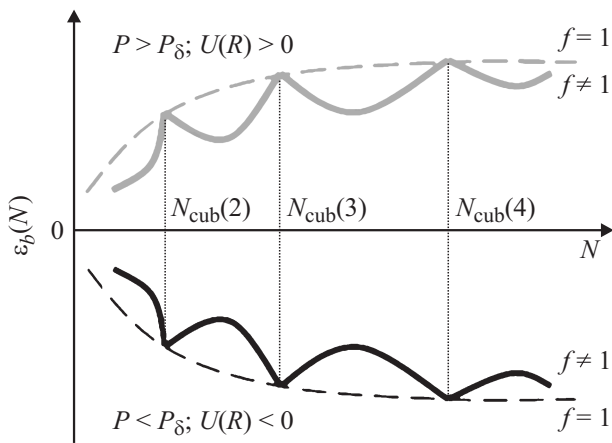


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости удельной энергии связи от числа атомов в нанокристалле вдоль двух изобар. Нижняя пара линий (штриховая и сплошная), лежащие ниже горизонтали $\varepsilon_b(N) = 0$, относятся к изобаре низкого давления: $P < P_0 < P_\delta$, а верхняя пара линий, где $\varepsilon_b(N) > 0$ — это изобара высокого давления: $P > P_\delta > P_0$. Штриховыми линиями показаны „кубические“ изоморфы (где $f = 1$): $\varepsilon_b(N_{\text{cub}})$. Сплошными осциллирующими линиями показаны общие зависимости $\varepsilon_b(N)$.

Здесь поведение функции $\varepsilon_b(N)$ становится противоположным (рис. 3): системе энергетически выгоднее уменьшить $\varepsilon_b > 0$. Это ведет к: уменьшению N при $f = \text{const}$, т.е. к изоморфной фрагментации нанокристалла, увеличению $Z_s(f \neq 1)$, т.е. к максимальному отклонению (в любую сторону) параметра f от единицы. При этом более устойчивыми будут „некубические“ нанокристаллы.

Но „некубическая“ форма нанокристалла неоднозначна, ибо при данном значении $Z_s(f \neq 1)$ величина $f \neq 1$ неоднозначна. Как видно из рис. 1, для RP-модели определенному значению $Z_s(f \neq 1)$ соответствуют два значения $f \neq 1$: для пластины (где $f_p < 1$) и для стержня (где $f_r > 1$). Для этих двух параметров формы выполняется $Z_d(f_p < 1) < Z_d(f_r > 1)$. Из этого следует, что при постоянных значениях $k_p, T, R > R_\delta$ и $N \neq N_{\text{cub}}$ есть две энергетически равные формы нанокристалла: пластинчатая ($f_p < 1$) и стержневидная ($f_r > 1$). При этом, как это видно из (14), эти нанокристаллы при равных значениях $Z_s(f \neq 1)$, Z , ε_b и δ имеют разные значения диаметра: $di(f_p < 1) < di(f_r > 1)$. Именно этой зависимостью энергии нанокристалла от его формы и можно объяснить обнаруженное в [3] бимодальное распределение образовавшихся при „мегапластической“ деформации доменов по размеру.

При $P > P_\delta$ „некубические“ формы нанокристалла энергетически более выгодны, чем кубичная форма этих же изомеров. Поэтому если при $P > P_\delta$ резко (чтобы система не успела срелаксировать в монокристаллическое состояние) сбросить давление, то сжатая наноструктурированная среда должна разлететься на фрагменты с „некубической“ формой поверхности. Очевидно, что

размер „некубических“ фрагментов будет тем меньше, чем больше была величина $P - P_\delta$ и чем резче осуществлялся сброс давления до $P = 0$.

Эффект диспергирования твердых тел при быстром снятии всестороннего статического сжатия был обнаружен в работе [24]. Причем в этой работе было показано, что после сжатия выше определенного давления (индивидуального для каждого вещества) и быстром ($\sim 2 \text{ GPa/ms}$) сбросе нагрузки диспергировались не только неорганические вещества, но также и фторопласт-4, и каучук, и парафин. Причем полученные в [24] фрагменты разрушаемого вещества имели именно „осколочный“ (сплюснутый либо вытянутый) габитус.

Из того факта, что при $P > P_\delta$ именно „некубические“ формы нанокристаллов энергетически устойчивее, чем кубичные, легко понять, почему алмазы, выращенные из углерода взрывным путем, имеют сплюснутую либо игольчатую форму: отношение длины зерен к ширине (если использовать терминологию RP-модели, то это будет значение параметра формы f) составляло в среднем (по всему массиву полученных зерен) величину ~ 1.8 [25,26]. Методом детонационного синтеза были получены также нитевидные кристаллы MgO со средним диаметром 60 nm, у которых отношение длины к диаметру достигало величины $f \cong 100$ [27].

Заключение

Таким образом, отвечая на поставленные в начале работы вопросы, можно утверждать следующее:

- 1) процесс барического наноструктурирования монокристалла обусловлен переходом функции σ в отрицательную область,
- 2) наноструктурированное при сжатии твердое тело становится пластичным из-за роста сжимающего домены поверхностного давления,
- 3) бимодальный вид гистограммы распределения числа образующихся при барической нанофрагментации доменов от их размера обусловлен тем, что при барической фрагментации доменам энергетически выгодно иметь максимально возможную удельную (на атом) площадь поверхности.

Поэтому реализующийся при сжатии экзотермический процесс перехода кристалла в наноструктурное состояние приводит, с одной стороны, к резкому росту плотности образующихся доменов, а с другой — к резкому уменьшению вязкости образовавшейся наноструктурной среды. Образующиеся при такой барической экзотермической фрагментации домены имеют „осколочный“ (пластинчатый либо стержневидный) габитус. Наноструктурированный при барической экзотермической фрагментации кристалл переходит в пластичное (текущее) состояние: он принимает форму сосуда, в котором находится. Если резко сбросить давление, то барически наноструктурированная среда разлетится на мелкие осколки подобно тому, как распыляется жидкость из пульверизатора.

Автор выражает благодарность К.Н. Магомедову, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (проект № 1.11П(1)).

Список литературы

- [1] *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: структура и свойства. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
- [2] *Мальгин Г.А.* // УФН. 2011. Т. 181. Вып. 11. С. 1129–1156.
- [3] *Глезер А.М., Варюхин В.Н., Томчук А.А., Малеева Н.А.* // ДАН. 2014. Т. 457. Вып. 5. С. 535–538.
- [4] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с. [Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical Physics. Vol. I. Oxford: Pergamon Press, 1980.]
- [5] *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. М.: ИЛ, 1962. 1148 с. [Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. London: Pergamon Press, 1961.]
- [6] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [7] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [8] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 1. С. 24–33.
- [9] *Магомедов М.Н.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. Вып. 5–6. С. 63–72.
- [10] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 155–158.
- [11] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 383 с. [Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. N.-Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.]
- [12] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 56–62.
- [13] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 71–78.
- [14] *Магомедов М.Н.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. Вып. 11. С. 107–112.
- [15] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 48–54.
- [16] *Магомедов М.Н.* // ФММ. 2008. Т. 105. Вып. 2. С. 127–136.
- [17] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 141–145.
- [18] *Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 40–43.
- [19] *Магомедов М.Н.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. Вып. 7. С. 103–112.
- [20] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 87–96.
- [21] *Магомедов М.Н.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. Вып. 5. С. 59–71.
- [22] *Задумкин С.Н., Карашаев А.А.* // В сб.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965. С. 85–88.
- [23] *Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.
- [24] *Федоров В.Т., Хоконов Х.Б.* // ДАН СССР. 1988. Т. 300. Вып. 5. С. 1126–1128.
- [25] *Товстоган В.М., Лукаш В.А., Созин Ю.И., Белянкина А.В., Свирид А.А.* // Физика и техника высоких давлений. 1980. Вып. 2. С. 37–40.
- [26] *Озерин А.Н., Куркин Г.С., Озерина Л.А., Долматов В.Ю.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. Вып. 1. С. 61–68.
- [27] *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. Вып. 5. С. 474–500.