ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2017, том 118, № 7, с. 735-742

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.4.011.25

УПРУГИЕ СВОЙСТВА, ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2017 г. Л. С. Васильев*, С. Л. Ломаев

Физико-технический институт УрО РАН, 426000 Ижевск, ул. Кирова, 132 *e-mail: VasilyevLS@yandex.ru Поступила в редакцию 23.08.2016 г. После доработки 19.12.2016 г.

Определены аналитические зависимости характеристик напряженного состояния в однокомпонентных нанокристаллических материалах от величины свободного объема. Показано, что локальные флуктуации внутренних напряжений в этих материалах могут превышать значения макроскопического предела прочности.

Ключевые слова: нанокристаллические материалы, межкристаллитные границы, свободный объем, внутренние напряжения

DOI: 10.7868/S0015323017070129

введение

Нанокристаллические материалы (наноматериалы), полученные в процессе экстремальных механических воздействий (механосплавление, равноканальное угловое прессование и т.п.), имеют некоторое увеличение объема на единицу массы по сравнению с монокристаллами того же химического состава [1, 2]. Измеряемое приращение объема δV принято называть избыточным [1] или свободным объемом [2], его величина зависит от среднего размера нанокристаллитов. Свободный объем может существенно влиять на кинетические и термодинамические свойства наноматериалов. К примеру, в наноматериалах значительно увеличена скорость процессов массопереноса [3], существенно повышена растворимость примесей и легирующих элементов [4], фиксируется образование метастабильных фаз и химических соединений, существование которых в монокристаллах невозможно [5], наблюдаются аномалии некоторых физико-механических свойств [1, 6].

Причину столь существенного изменения свойств наноматериалов легко установить, если заметить, что многие из этих свойств структурно зависимы. Единственным же существенным структурным отличием наноматериалов от монокристаллов является наличие в них плотной системы межкристаллитных границ. Таким образом, большинство свойств наноматериалов следует связывать со свойствами содержащихся в них систем границ. При этом наиболее ясно влияние межкристаллитных границ может проявляться в изменении свойств однокомпонентных материалов.

С термодинамической точки зрения возникновение у наноматериалов свободного объема не случайно, поскольку в рамках термодинамического описания поверхностных явлений предполагается, что границы раздела могут иметь собственный избыточный объем [7]. В этом случае свободный объем наноматериалов должен быть пропорционален общему количеству межкристаллитных границ. Учитывая это обстоятельство, с помощью известных экспериментальных данных по измерению свободного объема в металлических наноматериалах со средним значением размера нанокристаллитов $D \approx 200$ нм (см., напр., [1, 6]) можно показать, что величина свободного объема в нанокристаллических материалах с $D \le 10$ нм может достигать значений $\delta V \sim (1-3)\%$. Эти оценки хорошо согласуются с расчетными значениями, приведенными в работе [2].

Межкристаллитные границы существенно изменяют локальную атомную плотность материалов [7, 8] и тем самым вносят необратимые объемные деформации в кристаллическую решетку. В наноматериалах эти деформации могут вызвать значительные по величине внутренние напряжения [1, 6]. При большой объемной доле межкристаллитных границ, изменения атомной плотности и внутренние напряжения будут давать существенный вклад в термодинамические потенциалы [7], определяя отличия свойств наноматериалов от свойств монокристаллов.

Необратимые изменения атомной плотности, вносимые системой межкристаллитных границ, не измеряются экспериментальными методами.

Однако они должны давать вклад в величину свободного объема наноматериалов, поскольку он характеризует необратимые объемные изменения, возникающие у материалов в результате интенсивного пластического деформирования. Это означает, что между величиной внутренних напряжений и свободным объемом может существовать зависимость, которую было бы удобно использовать для экспериментальных исследований напряженного состояния наноматериалов.

Цель работы состоит в определении аналитической зависимости характеристик напряженного состояния однокомпонентных нанокристаллических материалов от величины свободного объема.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Статистическое определение поля внутренних напряжений и свободного объема в нанокристаллических материалах

Структуру однокомпонентного наноматериала можно определить набором основных макроскопических параметров: количеством атомов n_a , средним значением размера кристаллита D, совокупностью величин χ , задающих параметры текстуры и т.п. В рамках этого определения можно получить практически неограниченное количество образцов, отличающихся по форме, размерам и ориентациям содержащихся в них нанокристаллитов. Один из возможных путей получения таких образцов состоит в следующем.

Объем любого монокристалла можно мысленно разбить на более мелкие нанообъемы, например, полиэдры Бернала или многогранники Вороного— Делоне [9], удовлетворяющие макроскопическим параметрам наноматериала. Зафиксировав это разбиение, в каждом из многогранников можно произвольно изменить кристаллографическую ориентацию кристаллитов, сохранив сплошность материала. В результате будет получен образец, имеющий одну из возможных реализаций требуемой нанокристаллической структуры.

Можно подсчитать общее количество образцов N_C , представляющих макроскопически изотропный наноматериал. Для этого заметим, что на n_a узлах кристаллической решетки можно построить $N_{\rm Gb} \sim n_a^2$ межкристаллитных границ разного типа. Количество же граней в огранке наноматериала равно:

$$N_b \approx 3V/D^3 \approx 3n_a a^3/D^3.$$
 (1)

Здесь *V* – объем наноматериала, *a* – параметр решетки. У большинства наноматериалов $D \le 100$ нм, поэтому при $V = 10^{-6}$ м³ $N_b \ge 10^{15}$. Поскольку $N_{\rm Gb} \gg N_b$, значение N_C по порядку величины совпадает с общим количеством различных комплектов межкристаллитных границ, каждый из которых полностью заполняет все грани наноструктуры

$$N_C \sim \frac{N_{\rm Gb}!}{(N_{\rm Gb} - N_b)! N_b!} \gg N_{\rm Gb}.$$
 (2)

Выбор этих комплектов ограничен только условиями механического равновесия фасеток в стыках нанокристаллитов, в остальном же он произволен. Из приведенных оценок следует, что исследование связей поля внутренних напряжений с величиной свободного объема в наноматериалах требует статистического описания.

Для этого выберем какой-либо образец наноматериала и перенумеруем в определенном порядке все грани огранки его нанокристаллитов. Каждый фрагмент межкристаллитной границы (фасетка), размещенный на *j*-той грани (*j* = 1, 2, ..., N_b), создает в своей окрестности неоднородное распределение атомной плотности $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \boldsymbol{\rho}_j)$. Здесь \mathbf{r} – радиус-вектор точек объема наноматериала; \mathbf{r}_j – вектор, отмечающий положение геометрического центра фасетки; $\boldsymbol{\rho}_j$ – набор параметров, характеризующих макроскопические и микроскопические свойства фасетки [7, 8]. Распределение $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \boldsymbol{\rho}_j)$ отличается от распределения атомной плотности монокристалла $n_M(\mathbf{r})$ на величину

$$\Delta_{i} n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}, \boldsymbol{\rho}_{i}) = n_{i} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}, \boldsymbol{\rho}_{i}) - n_{M} (\mathbf{r}).$$
(3)

В модели нерелаксированных границ [7, 8] любые изменения атомной плотности полностью локализованы в тонком слое толщиной порядка параметра кристаллической решетки (объем этого слоя на *j*-той грани будем считать равным объему *j*-той фасетки). Они определяются неупругими смещениями атомов. Производимые этими смещениями изменения атомной плотности обозначим символом $\Delta_j^{nl} n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{\rho}_j)$. Функция $\Delta_j^{nl} n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{\rho}_j)$ задается атомной моделью соответствующей фасетки и для каждой фасетки считается известной. Распределение необратимых изменений атомной плотности в объеме всего наноматериала определим суммированием по всем граням наноструктуры

$$\Delta^{nl} n(\mathbf{r}) = \sum_{j} \Delta_{j}^{nl} n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j}, \mathbf{\rho}_{j}).$$
(4)

Неоднородные изменения плотности $\Delta^{nl} n(\mathbf{r})$ создают в объеме материала поле внутреннего давления $p(\mathbf{r})$, вызывающего дополнительные упругие деформации. Тензоры упругих напряжений $\sigma(\mathbf{r})$ и полных деформаций $\varepsilon(\mathbf{r})$ в наноматериале можно определить из решения соответствующей краевой задачи [10, 11]. Система уравнений этой

задачи включает уравнение механического равновесия:

$$\operatorname{div}\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) = -\operatorname{grad}\boldsymbol{p}(\mathbf{r}), \qquad (5a)$$

материальные уравнения среды:

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\varepsilon}), \tag{56}$$

уравнения совместности для тензора $\varepsilon(\mathbf{r})$ [10, 11], и условия равновесия на внутренних *A* и внешних границах A_{ex} материала:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) = \mathbf{f}_A, \ (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) = \mathbf{f}_{ex},$$
 (5B)

где $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^{nl} + \boldsymbol{\varepsilon}^{el}$, $\boldsymbol{\varepsilon}^{el}$ и $\boldsymbol{\varepsilon}^{nl}$ – тензоры упругой и неупругой деформации соответственно; **n** – вектор нормали к рассматриваемым поверхностям; **f**_A и **f**_{ex} – векторы плотности соответствующих поверхностных сил.

Зная тензор напряжений $\sigma(\mathbf{r})$, с помощью материальных уравнений можно определить тензор упругих деформаций $\mathbf{\epsilon}^{el}(\mathbf{r})$ и связанные с ним дополнительные изменения атомной плотности $\Delta n^{el}(\mathbf{r})$ во всем объеме материала, включая объем системы границ. Тогда полное распределение изменений атомной плотности в объеме наноматериала дается выражением

$$\Delta n(\mathbf{r}) = \Delta^{nl} n(\mathbf{r}) + \Delta^{el} n(\mathbf{r}).$$
(6)

Величину $\Delta n(\mathbf{r})$ можно связать с объемной деформацией в любой точке **г**. Для этого зафиксируем в достаточно малой окрестности этой точки некоторое количество ближайших атомов N_0 . В монокристалле они занимали бы объем V_0 , а в наноматериале — локальный объем

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + \Delta V(\mathbf{r}), \tag{7}$$

 $\Delta V(\mathbf{r})$ — изменение объема в точке **r** за счет смещений атомов. Отсюда следуют соотношения:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 [1 - \varepsilon_V(\mathbf{r})]; \tag{8}$$

$$\Delta n(\mathbf{r}) = -n_0 \varepsilon_V(\mathbf{r}); \tag{9}$$

$$\varepsilon_V(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) / V(\mathbf{r}). \tag{10}$$

Здесь $\varepsilon_V(\mathbf{r})$ – полная локальная объемная деформация в точке **r** наноматериала, $n(\mathbf{r}) = N_0/V(\mathbf{r})$ и $n_0 = N_0/V_0$ – локальная и макроскопическая атомные плотности в наноматериале и монокристалле соответственно. Объемная деформация $\varepsilon_V(\mathbf{r})$ связана с инвариантами тензора полной деформации $\varepsilon(\mathbf{r})$ соотношением [11]

$$\varepsilon_{V}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ll} + \varepsilon_{lk}\varepsilon_{kl} + \frac{1}{6}e_{ikl}e_{jnm}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kn}\varepsilon_{lm}.$$
 (11)

 ε_{ij} (*i*, *j* = 1, 2, 3) – компоненты тензора ε (**r**), e_{ikl} – компоненты единичного антисимметричного тензора третьего ранга. По повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Из определений (3), (5)–(9) следует, что величину $\varepsilon_V(\mathbf{r})$ можно разложить на упругую $\varepsilon_V^{el}(\mathbf{r})$ и неупругую $\varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r})$ составляющие:

$$\varepsilon_V(\mathbf{r}) = \varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r}) + \varepsilon_V^{el}(\mathbf{r}), \qquad (12)$$

$$\varepsilon_{V}^{nl}(\mathbf{r}) = \sum_{j} \varepsilon_{j,V}^{nl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j}, \boldsymbol{\rho}_{j}), \qquad (13)$$

где $\epsilon_{j,V}^{nl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{\rho}_j)$ — распределение необратимой объемной деформации, задаваемое *j*-ой гранью.

Для разных образцов наноматериала набор параметров \mathbf{r}_j и $\boldsymbol{\rho}_j$ может иметь произвольные значения. Это означает, что функции $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$, $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})$, $\boldsymbol{\varepsilon}_{V}^{el}(\mathbf{r})$ и $\boldsymbol{\varepsilon}_{V}^{nl}(\mathbf{r})$ следует рассматривать как функционалы случайного множества параметров \mathbf{r}_j и $\boldsymbol{\rho}_j$. Следовательно, реальное значение для исследований могут иметь только их средние значения $\langle \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle_s$, $\langle \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle_s$, $\langle \boldsymbol{\varepsilon}_{V}^{el}(\mathbf{r}) \rangle_s$ и $\langle \boldsymbol{\varepsilon}_{V}^{nl}(\mathbf{r}) \rangle_s$ по статистическому ансамблю, включающему множество всех случайных реализаций образцов, представляющих структуру наноматериала. Угловые скобки $\langle ... \rangle_s$ обозначают усреднение по статистическому ансамблю.

Системы границ могут вносить в наноматериал свободный объем, который определим соотношением

$$V_f = \left\langle \int dV \varepsilon_V(\mathbf{r}) \right\rangle_S = \left\langle V \left\langle \varepsilon_V(\mathbf{r}) \right\rangle_S.$$
(14)

Угловые скобки $\langle ... \rangle_V$ обозначают взятие среднего по всему объему наноматериала. Таким образом, для расчета внутренних напряжений в наноматериалах достаточно решить краевую задачу (5а–5в) для стохастического поля объемной деформации $\varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r})$, генерируемого системой межкристаллитных границ.

Решение этой задачи даже для одного произвольно взятого образца наталкивается на значительные трудности вычислительного и физического характера. Вычислительные трудности связаны с тем, что число граней в каждом из образцов слишком велико $N_b \ge 1$, а число образцов, необходимых для построения статистического ансамбля, $N_C \ge N_b$. Трудности физического характера возникают при установлении вида материальных уравнений (56).

Материальные уравнения упругости изотропных нанокристаллических материалов

Основная проблема при определении материальных уравнений (5б) состоит в том, чтобы учесть влияние полных деформаций $\varepsilon(\mathbf{r})$ на упругие свой-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 118 № 7 2017

ства наноматериалов. Методы нелинейной теории упругости в этом случае неприменимы, поскольку полные деформации содержат необратимые, т.е. неупругие деформации. Это означает, что изучение деформационных полей в объеме наноматериалов требует привлечения принципиально иных методов исследования. Одной из возможных основ для построения таких методов может служить многопараметрическое приближение Грюнайзена [12].

Суть этого приближения состоит в том, что между фононными частотами $\omega_s(\mathbf{k})$ изотропного материала и его объемом *V*устанавливается дифференциальная связь

$$\partial(\ln\omega_{s}(\mathbf{k})) = -\gamma_{\mathbf{k}s}\partial(\ln V), \qquad (15)$$

где *s* — индекс, указывающий на поляризацию нормального колебания; **k** — волновой вектор; γ_{ks} — постоянная для нормального колебания (**k**, *s*). Зависимость фононных частот от объема является явным признаком нелинейной теории деформаций, на которые не накладывается никаких ограничений, связанных со свойствами обратимости. Поэтому соотношение (15) полностью применимо к описанию систем межкристаллитных границ.

Значения частот длинноволновых колебаний определяются макроскопическими свойствами упругого тела. Для этой области спектра интегрирование уравнения (15) при фиксированном волновом векторе приводит к соотношению

$$c_s(\varepsilon) = c_s(0)(1-\varepsilon)^{\gamma_s}.$$
 (16)

Здесь є — произвольная объемная деформация среды; $c_s(\varepsilon)$ и $c_s(0)$ — скорости акустической моды *s*-той поляризации в деформированной и недеформированной среде соответственно; γ_s — две постоянные, не зависящие от **k**, s = (l,t), индексы *l* и *t* обозначают продольную и поперечную поляризацию соответственно.

Формулу (16) можно использовать для определения зависимости модулей упругости среды от величины объемной деформации ε . Для этого рассмотрим зависимость $c_s(\varepsilon)$ от модулей упругости и плотности массы изотропного материала [13]:

$$c_l^{2}(\varepsilon) = \frac{3K(\varepsilon)(1 - \sigma(\varepsilon))}{\rho(\varepsilon)(1 + \sigma(\varepsilon))},$$

$$c_t^{2}(\varepsilon) = \frac{3K(\varepsilon)(1 - 2\sigma(\varepsilon))}{2\rho(\varepsilon)(1 + \sigma(\varepsilon))}.$$
(17)

где $K(\varepsilon)$ — модуль изотермического сжатия деформированного материала, $\sigma(\varepsilon)$ — коэффициент Пуассона, $\rho(\varepsilon) = \rho_0(1 - \varepsilon)$ — локальная плотность массы в наноматериале, ρ_0 — макроскопическая плотность массы недеформированного материала. Из соотношений (16), (17), находим:

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{(1 - \sigma_0)(1 - \varepsilon)^{2\Delta\gamma} + 2\sigma_0 - 1}{2(1 - \sigma_0)(1 - \varepsilon)^{2\Delta\gamma} + 2\sigma_0 - 1};$$
(18)

$$K(\varepsilon) = K_0 (1 - \varepsilon)^{2(\gamma_l - \Delta \gamma) - 1} \frac{(1 + \sigma(\varepsilon))}{1 + \sigma_0} \times$$

$$\times \left\{ 2(1 - \sigma_0) (1 - \varepsilon)^{\Delta \gamma} - 1 + 2\sigma_0 \right\};$$

$$\frac{c_l(\varepsilon)}{c_t(\varepsilon)} = \frac{c_l(0)}{c_t(0)} (1 - \varepsilon)^{\Delta \gamma}, \quad \Delta \gamma = \gamma_l - \gamma_t.$$
(20)

Здесь K_0 и σ_0 – модуль изотермического сжатия и коэффициент Пуассона монокристалла.

Полученные результаты можно использовать для определения свободного объема нанокристаллических материалов.

Свободный объем и флуктуации атомной плотности в межкристаллитных границах

Краевая задача (5а)—(5в) для наноматериалов допускает значительные упрощения, которые можно провести, используя известные экспериментальные данные о дефектной структуре и уровне внутренних деформаций в наноматериалах. Для этого разделим объем наноматериала на две части: объем, занимаемый системой межкристаллитных границ $V_{\rm Gb}$ и суммарный объем внутренних частей кристаллитов $V_{\rm Cr}$.

В объеме V_{Cr} механически равновесных наноматериалов экспериментально наблюдаются одиночные дислокации или их группы [1]. Это означает, что упругие деформации в этом объеме не должны превышать макроскопического предела упругости материала. Отсюда следует, что средние значения компонент тензора $\varepsilon^{el}(\mathbf{r})$ в объеме V_{Cr} должны удовлетворять неравенству: $\langle |\varepsilon_{ij}^{el} \varepsilon_{ij}^{el}|^{1/2} \rangle_{V} \leq 10^{-3}, (i, j = 1, 2, 3).$

В объеме $V_{\rm Gb}$ значения компонент тензора полной деформации $\epsilon(\mathbf{r})$ велики: $|\epsilon_{ij}\epsilon_{ij}|^{1/2} \sim 1$, [7, 8]. Поэтому их среднее значение по объему материала $\langle |\epsilon_{ij}\epsilon_{ij}|^{1/2} \rangle_{V} \sim \upsilon_{\rm Gb}$; $\upsilon_{\rm Gb} \approx H_{\rm Gb}A_{\rm Gb} -$ объемная доля границ в материале; $H_{\rm Gb} \sim a -$ среднее значение толщины границы; $A_{\rm Gb} \approx 3/D -$ общая площадь всех граней в единице объема [7]. Приведенные оценки согласуются с экспериментальными данными, полученными методами рентгеновской дифракции на наноматериалах [1, 6]. Отсюда можно найти средний размер нанокристаллитов, при котором упругими деформациями в объеме $V_{\rm Cr}$ можно пренебречь. Для этого достаточно потребовать выполнения неравенства $\left\langle \left| \epsilon_{ij} \epsilon_{ij} \right|^{1/2} \right\rangle_{V} \ge 10 \left\langle \left| \epsilon_{ij}^{el} \epsilon_{ij}^{el} \right|^{1/2} \right\rangle_{V}$. В результате

получим: $v_{Gb} \ge 10^{-2}$ и $D \le 3 \times 10^2 a$. Полагая здесь $3a \approx 1$ нм, находим оценку $D \le 100$ нм. В этот интервал значений попадают практически все используемые нанокристаллические материалы.

Решение краевой задачи (5а)–(5в) для объема $V_{\rm Gb}$ также можно упростить, если рассматривать ее для каждой фасетки в отдельности. Удобство этого приближения состоит в том, что оно позволяет форму фасетки и ее положение в системе координат задавать произвольно. При этом, однако, не будет учитываться вклад стыков кристаллитов в величину избыточного объема. Относительная точность результатов расчетов в этом приближении близка к отношению объема всех стыков к объему системы границ наноматериала, что может считаться удовлетворительным при значениях $H_{\rm Gb} \sim a$ и $D \geq 3$ нм.

Таким образом, при анализе внутренних напряжений и свободного объема в большинстве практически значимых нанокристаллических материалов можно ограничиться учетом полных деформаций, распределенных только в объеме отдельных фасеток, входящих в систему огранки нанокристаллитов.

В связи с этим рассмотрим особенности распределения объемной деформации в отдельно взятой межкристаллитной границе. Пример такой границы в простой кубической решетке приведен на рисунке. Это симметричная граница наклона, разделяющая кристаллиты K1 и K2, повернутые относительно друг друга на угол $\theta = 36.87^{\circ}$ вокруг оси [001] ортогональной плоскости рисунка [7, 8]. Граница имеет обратную плотность совпадающих узлов $\Sigma = 5$ и набор микроскопических параметров, определяемых вектором **d**, который задает сдвиг атомной плоскости ($\overline{2}10$) кристаллита К2 относительно атомной плоскости (210) кристаллита К1. Обозначения плоскостей заданы в кристаллографической системе координат (x_1, y_1, z_1) кристаллита *K*1. Для удобства примем, что площадь границы не ограничена, а распределение объемной деформации $\varepsilon_{\nu}(\mathbf{r})$ усреднено по ее толщине.

В этом случае каждая из фасеток, размещенная на какой-либо *j*-той грани системы огранки нанокристаллитов, $j = (1, 2, ..., N_b)$, имеет двумерную периодическую или квазипериодическую структуру [7, 8]. Поэтому соответствующая им функция $\varepsilon_{V,j}(\mathbf{r})$ также является периодической или квазипериодической. Ее удобно представить в следующем виде:

$$\varepsilon_{V,i}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,0} + \delta \varepsilon_{V,i}(\mathbf{r}).$$
(21)

K2

Атомная структура границы наклона в простой кубической решетке между кристаллитами K1 и K2, раз-

K1

ческой решетке между кристаллитами K1 и K2, развернутыми относительно друг друга на угол $\theta = 36.87^{\circ}$.

Здесь $\varepsilon_{j,0} = \langle \varepsilon_{V,j}(\mathbf{r}) \rangle_j$ – среднее значение $\varepsilon_{V,j}(\mathbf{r})$ по площади фасетки на *j*-той грани, $\delta \varepsilon_{V,j}(\mathbf{r})$ представляет собой функцию, описывающую отклонения атомной плотности в плоскости межкристаллитной границы от среднего значения (флуктуации): $\langle \delta \varepsilon_{V,j}(\mathbf{r}) \rangle_j = 0$. Угловые скобки $\langle \dots \rangle_j$ обозначают операцию усреднения по площади *j*той фасетки. Так как размещение различных типов границ по граням нанокристаллитов носит случайный характер, значения $\varepsilon_{j,0}$ являются случайными величинами.

Деформация $\varepsilon_{V,j}(\mathbf{r})$ в каждой точке объема *j*-той фасетки вызывает соответствующее внутреннее давление $p(\mathbf{r})$. При этом должно выполняться условие механического равновесия (5в). В применении к отдельно взятой фасетке оно означает, что среднее значение давления по площади фасетки должно быть равно внешнему давлению p_0 :

$$\langle p(\mathbf{r}) \rangle_i = p_0.$$
 (22)

Условие (22) позволяет определить величины $\varepsilon_{j,0}$ для всех $j = (1, 2, ..., N_b)$ фасеток. Действительно, при фиксированной температуре и сохранении макроскопической сплошности материала, давление $p(\mathbf{r})$ связано с объемной деформацией ε дифференциальным уравнением

$$dp = -K(\varepsilon)\frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon}.$$
 (23)

Это уравнение является следствием термодина-

мического соотношения
$$\frac{1}{K} = -\left(\frac{\partial V}{V \partial p}\right)_T$$
 и локаль-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 118 № 7 2017

ной зависимости $V(\mathbf{r}) = V_0/(1-\varepsilon)$, *T* – абсолютная температура. Таким образом, при значении $\varepsilon = \varepsilon_{j,0}$ условие (22) совместно с выражением (23) приводят к уравнению, определяющему величину $\varepsilon_{j,0}$. Явный вид этого уравнения можно найти, проинтегрировав выражение (23) с помощью соотношений (18), (19).

Прямая подстановка выражений (18), (19) в формулы (22), (23) приводит к уравнению, содержащему искомый параметр $\varepsilon_{j,0}$ в аргументах специальных функций. Решение таких уравнений возможно только численными методами. Однако в большинстве практически важных случаев задача допускает аналитическое решение. Для этого разложим выражения (18), (19) в ряд Тейлора. В итоге, ограничиваясь квадратичными степенями ε , получим:

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 + \sigma_1 \varepsilon + \sigma_2 \varepsilon^2, \qquad (24)$$

$$K(\varepsilon) = K_0(1 + k_1\varepsilon + k_2\varepsilon^2); \qquad (25)$$

$$p(\varepsilon) = p_0 - K_0 \{\varepsilon + (k_1 + 1)\varepsilon^2/2 + (k_2 + k_1 + 1)\varepsilon^3/3\};$$
(26)

$$\sigma_1 = -2\Delta\gamma(1 - \sigma_0)(1 - 2\sigma_0); \qquad (27)$$

$$\sigma_2 = -\Delta \gamma (1 - \sigma_0) (1 - 2\sigma_0) \times \{2\Delta \gamma (3 - 4\sigma_0) + 1\}; \quad (28)$$

$$k_1 = -(2\gamma_l + 1) + \sigma_1/(1 + \sigma_0); \qquad (29)$$

$$k_2 = 2\gamma_l(\gamma_l + 1) + \{\sigma_2 - (2\gamma_l + 1)\sigma_1\}/(1 + \sigma_0).$$
(30)

В этом случае уравнение (22) принимает достаточно простой вид

$$\frac{\varepsilon_{j,0} + (k_1 + 1) \left(\varepsilon_{j,0}^2 + \left\langle \delta \varepsilon_{V,j}^2(\mathbf{r}) \right\rangle_j \right) / 2 + (k_2 + k_1 + 1) \left(\varepsilon_{j,0}^3 + 3\varepsilon_{j,0} \left\langle \delta \varepsilon_{V,j}^2(\mathbf{r}) \right\rangle_j \right) / 3 = 0.$$
(31)

В качестве первого приближения примем, что $\varepsilon_{j,0} \ll 1$. Полагая в (31) $\varepsilon_{j,0} \sim \left\langle \delta \varepsilon_j^2(\mathbf{r}) \right\rangle_i$, находим

$$\varepsilon_{j,0} = -(k_1 + 1) \left\langle \delta \varepsilon_{V,j}^2(\mathbf{r}) \right\rangle_j / 2.$$
(32)

Выражение (32) связывает величину удельного свободного объема одиночной межкристаллитной границы с флуктуациями атомной плотности в ее структуре.

Практическое значение имеет только среднее значение $\varepsilon_{j,0}$ по статистическому ансамблю. Эта величина равна средней плотности распределения свободного объема по системе межкристаллитных границ и определяется выражением

$$\varepsilon_{\rm Gb} = -(k_1 + 1) \left\langle \left\langle \delta \varepsilon_{V,j}^2(\mathbf{r}) \right\rangle_j \right\rangle_S / 2.$$
 (33)

В рассматриваемом приближении формула (14) определяет величину свободного объема наноматериала в следующем виде:

$$V_f = V_0 \varepsilon_{\rm Nm},\tag{34}$$

где V_0 — объем монокристалла,

$$\varepsilon_{\rm Nm} = \varepsilon_{\rm Gb} \upsilon_{\rm Gb} \tag{35}$$

 удельное значение свободного объема нанокристаллического материала.

Из приведенных выше оценок следует, что для наноматериалов величина $\varepsilon_{\rm Nm} \sim (1-3) \times 10^{-2}$. Это означает, что приближение, представленное формулами (24)–(32), описывает объемные изменения в наноматериалах с достаточно высокой точностью.

Упругие постоянные и внутренние напряжения в нанокристаллических материалах

Определим значения упругих постоянных наноматериала. Проведя в выражениях (24), (25) операции усреднения по объему и статистическому ансамблю, получим линейные зависимости упругих постоянных от величины ε_{Nm} :

$$\langle \sigma(\varepsilon) \rangle \approx \sigma_0 + (\sigma_1 - 2\sigma_2/(k_1 + 1))\varepsilon_{\rm Nm};$$
 (36)

$$\langle K(\varepsilon) \rangle \approx K_0 \{ 1 + (k_1 - 2k_2/(k_1 + 1))\varepsilon_{\mathrm{Nm}} \}.$$
 (37)

Используя выражения (26), (33), находим значение среднеквадратичной флуктуации внутреннего давления $\delta p = p(\varepsilon) - p_0$ в нанокристаллических материалах

$$\langle \delta p^2 \rangle^{1/2} \approx K_0 \{ \varepsilon_{\rm Nm} / (\gamma_l - 0.5\sigma_1 / (1 + \sigma_0)) \}^{1/2}$$
. (38)

Величина давления определяется как среднее арифметическое значение диагональных компонент тензора напряжений [10, 11], поэтому выражение (38) представляет удобную оценку напряженного состояния нанокристаллических материалов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражение (38) позволяет оценить напряженное состояние наноматериалов по известному значению ε_{Nm} , а формулы (16), (20), (32), (33), (35)– (37) могут быть использованы для экспериментального определения величины ε_{Nm} .

В частности, неоднородная деформация кристаллической решетки приводит к уширению линий дифракции рентгеновского излучения. Этот эффект используется для определения среднеквадратичной деформации $\varepsilon_d = \left\langle \left\langle \left(\Delta d(\mathbf{r})/d\right)^2 \right\rangle_s^{1/2} \right\rangle_V$ в наноматериалах [1, 6]. Угловые скобки $\langle \ldots \rangle_V$ обозначают взятие среднего по объему, $\Delta d(\mathbf{r})/d$ – локаль-

УПРУГИЕ СВОЙСТВА, ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

ная деформация межплоскостного расстояния *d* решетки. Объемная и линейная деформации связаны в точке **r** соотношением: $\varepsilon_V(\mathbf{r}) \approx 3\Delta d(\mathbf{r})/d$. Отсюда, используя выражение (32), (33) и (35), находим:

$$\varepsilon_{d} = \{ \varepsilon_{\rm Nm} \, \upsilon_{\rm Gb} / (\gamma_{l} - 0.5 \sigma_{1} / (1 + \sigma_{0})) \}^{1/2} / 3.$$
 (39)

Это соотношение связывает экспериментально определяемые средние значения внутренних деформаций в наноматериалах с его свободным объемом.

Другие способы экспериментального определения величин ε_{Nm} , γ_l и γ_t дают формулы (16), (20), (36), (37). Например, зависимости, задаваемые выражениями (16), (20), можно измерить [14]. Это дает возможность получить два уравнения, связывающих величины ε_{Nm} , γ_l и γ_t при фиксированном напряженном состоянии материала. С другой стороны, величина:

$$\gamma_G = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3 \tag{40}$$

– среднее по акустическому спектру значение постоянных γ_l и γ_t (постоянная Грюнайзена [15]) также является экспериментально измеряемой величиной. Для многих веществ ее значения хорошо известны [15]. Таким образом, экспериментальные данные дают возможность получить замкнутую систему из трех уравнений, определяющих три искомые величины ε_{Nm} , γ_l и γ_t . Измерение упругих модулей наноматериала совместно с выражениями (27) – (39), (36), (37) и (40) также дает возможность независимого определения величин ε_{Nm} , γ_l и γ_t .

Для проведения приближенных численных оценок выражения (36), (37) можно использовать в более простом однопараметрическом приближении Грюнайзена. Для этого в них достаточно положить $\gamma_I = \gamma_f = \gamma_G$. Оценим изменения модуля изотермического сжатия нанокристаллического железа в этом приближении, положив в формуле (37) $\Delta \gamma \approx 0$, $K_0 \approx 1.7 \times 10^{11}$ Pa, $\gamma_G \approx 2$ [15] и $\varepsilon_{\rm Nm} \sim (1-3) \times 10^{-2}$. В этом случае относительное изменение модуля сжатия $|(K - K_{00}/K_0| \sim (5-15) \times 10^{-2}$. Это хорошо измеряемая величина.

В приближении $\Delta \gamma \approx 0$ по формуле (39) можно оценить соотношение между величинами $\varepsilon_{\rm Nm}$ и ε_d . К примеру, при значениях $\varepsilon_{\rm Nm} = (1-3) \times 10^{-2}$ для нанокристаллического железа имеем $\varepsilon_d \approx$ $\approx (0.7-1.2) \times 10^{-2}$. Эти оценки хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [1, 6]. Таким образом, соотношение (39) можно использовать для экспериментальной оценки величины свободного объема наноматериалов.

При тех же предположениях рассчитаем значение среднеквадратичной флуктуации внутреннего давления в нанокристаллическом железе. Для этого подставим в формулу (38) $\varepsilon_{\rm Nm} \sim$ $\sim 10^{-2}$. В результате получим $\left< \delta p^2 \right>^{1/2} \approx 1.2 \times 10^{10}$ Па. Для сравнения приведем значения теоретического и макроскопического пределов прочности железа: $\sigma_{Th} \approx 2 \times 10^{10}$ Па, $\sigma_{Fr} \approx 5 \times 10^{8}$ Па соответ-ственно [15]. Из этих оценок видно, что локальные флуктуации внутренних напряжений в наноматериалах могут намного превышать величину $\sigma_{\rm Fr}$. Поскольку высокие значения внутренних напряжений локализованы в малых объемах на межкристаллитных границах $\delta \leq L^2 H_{Gb}/4$, макроскопического разрушения материала не происходит. Здесь $L \sim (2-5)a$ – период изменения атомной плотности в плоскости большеугловой границы [7, 8]. Однако столь большие значения локальных внутренних напряжений необходимо учитывать при анализе физических процессов, протекающих в наноматериалах.

выводы

1. Упругие свойства и характеристики напряженного состояния однокомпонентных наноматериалов определяются величиной свободного объема.

2. Флуктуации внутренних напряжений в наноматериалах могут существенно превышать значения макроскопического предела прочности.

3. Величина свободного объема однокомпонентных наноматериалов определяется нелинейными эффектами, связанными с зависимостью модулей упругости от необратимой объемной деформации, вносимой межкристаллитными границами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России рег. № АААА-А16-116021010085-9 при поддержке гранта РФФИ_а № 14-03-00044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 389 с.
- 2. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Агафонов К.Н., Зеленский В.А., Аверин С.И. Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов // Металлы. 2005. № 3. С. 95–97.
- 3. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.
- 4. Vasil'ev L.S., Lomayeva S.F. On the analysis of mechanism of super saturation of metal powders with intersti-

tial impurities during mechanoactivation // J. Mater. Scie. 2004. V. 3. P. 5411–5415.

- 5. *Flewitt P.E.J., Wild R.K.* Grain Boundaries. Their Microstructure and Chemistry. Chichester: John Wiley & Song, 2001. 326 p.
- 6. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
- Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- 8. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
- Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: СО РАН, 2000. 214 с.

- Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: Ин. Лит., 1960. 247 с.
- 11. Гун Г.Я. Теоретические основы обработки металлов давлением. М.: Металлургия, 1980. 456 с.
- Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. 399 с. (Solid state physics. Nell W. Ashcroft, N. David Mermin. Cornell University 1976).
- 13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- 14. Соболев Г.А., Пономарев А.В. Физика землетрясений и предвестники. М.: Наука, 2003. 270 с.
- Штремель М.А. Прочность сплавов, І. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982. 278 с.