

УДК [539.387.3 + 669.017.3]: 66.084.2

Механизм образования избыточного объема в однокомпонентных нанокристаллических материалах

Л.С. Васильев, С.Л. Ломаев

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, 426000, Россия

Обсуждаются проблемы статистического описания избыточного объема нанокристаллических материалов. Приведены численные оценки, характеризующие множество межкусталлитных границ, входящих в систему огранки нанокристаллитов. Представлена модель, описывающая структуру и избыточный объем межкусталлитных границ в континуальном приближении с учетом флуктуаций атомной плотности. Установлено, что основной вклад в избыточный объем нанокристаллических однокомпонентных материалов вносят упругие и неупругие объемные деформации, сосредоточенные в объеме системы межкусталлитных границ. Получены численные оценки величины избыточного объема в однокомпонентных нанокристаллических материалах. Проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными.

Ключевые слова: нанокристаллические материалы, межкусталлитные границы, избыточный объем, флуктуации атомной плотности

Excess volume formation in single-component nanocrystalline materials

L.S. Vasil'ev and S.L. Lomaev

Physical-Technical Institute UrB RAS, Izhevsk, 426000, Russia

The statistical description of excess volume in nanocrystalline materials is discussed. Numerical estimates are provided that characterize a set of intercrystalline boundaries entering into the nanocrystal faceting system. A model is developed for describing the structure and excess volume of intercrystalline boundaries in the continuum approximation with regard to atomic density fluctuations. It is found that the main contribution to the excess volume of single-component nanocrystalline materials is due to elastic and inelastic bulk strains accumulated in the volume of the system of intercrystalline boundaries. The excess volume in single-component nanocrystalline materials is numerically estimated. Theoretical results are compared to experimental data.

Keywords: nanocrystalline materials, intercrystalline boundaries, excess volume, atomic density fluctuations

1. Введение

У нанокристаллических материалов (наноматериалов), полученных в процессах экстремальных механических воздействий (механосплавление, равноканальное угловое прессование и т.п.), экспериментально наблюдается увеличение объема на единицу массы по сравнению с монокристаллами того же химического и фазового состава [1–3]. Измеряемое приращение объема $\delta V \sim 1\text{--}3\%$ принято называть избыточным [1, 2] или свободным объемом [3, 4], его величина зависит от среднего размера нанокристаллитов. Избыточный объем может существенно влиять на кинетические, термодинамические и химические свойства наноматериалов. К примеру, в наноматериалах значительно уве-

личена скорость процессов массопереноса [5], существенно возрастает растворимость примесей и легирующих элементов [6], фиксируется образование метастабильных фаз и химических соединений, существование которых в монокристаллах невозможно, установлена зависимость адсорбционных свойств наноматериалов от величины избыточного объема [4, 7]. Важное свойство избыточного объема заключается также в том, что при определенных условиях он может определять степень неравновесности наноструктуры и ее устойчивость к внешним воздействиям.

С термодинамической точки зрения возникновение у наноматериалов избыточного объема не случайно, поскольку в рамках термодинамического описания по-

верхностных явлений предполагается, что границы раздела могут иметь собственный избыточный объем [4, 7–11]. Однако определить его величину термодинамическими методами невозможно: для этого необходимо привлекать модельные представления об атомной структуре межкристаллитных границ [4, 9–12]. В этом случае одна из центральных проблем состоит в определении избыточного объема у межкристаллитных границ в однокомпонентных материалах [4].

Исследование механизмов образования избыточного объема в наноматериалах наталкивается на ряд существенных трудностей. Во-первых, количество межкристаллитных границ разного типа, содержащихся в границе нанокристаллитов настолько велико, что представить для каждой из них отдельную атомную модель технически невозможно. Во-вторых, в различных образцах одного и того же наноматериала распределение кристаллитов по размерам и форме носит случайный характер. В этих условиях актуальной становится разработка моделей, позволяющих с единых позиций описывать наиболее общие объемные свойства систем межкристаллитных границ в наноматериалах.

Цель работы состоит в исследовании механизмов образования избыточного объема и разработке моделей, позволяющих проводить оценку его величины в однокомпонентных наноматериалах.

2. Статистическое определение избыточного объема наноматериалов

Каждый однокомпонентный наноматериал можно определить набором его основных макроскопических параметров: количеством атомов n_a , средним значением размера кристаллита D , совокупностью величин χ , определяющих текстуру, и т.п. В рамках этого определения можно получить практически неограниченное количество образцов, отличающихся по форме, размерам и ориентации содержащихся в них нанокристаллитов. Один из примеров получения таких образцов состоит в следующем.

Объем любого монокристалла можно мысленно разбить на более мелкие нанообъемы, например полиэдры Бернала или многогранники Вороного–Делоне [13], удовлетворяющие макроскопическим параметрам наноматериала. Зафиксировав это разбиение, в каждом из многогранников можно произвольно изменить кристаллографическую ориентацию кристаллитов, сохраняя сплошность материала. В результате будет получен образец, имеющий одну из возможных реализаций требуемой нанокристаллической структуры.

Легко оценить количество граней в границе макроскопически изотропного наноматериала:

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

Здесь V — объем наноматериала; a — параметр решет-

ки. У большинства наноматериалов $D \leq 100$ нм, поэтому при $V = 10^{-6} \text{ м}^3$ $N_b \geq 10^{15}$.

Очевидно, что в рамках одного фиксированного пространственного разбиения монокристалла можно построить значительное количество образцов, различающихся случайными наборами ориентировок нанокристаллитов относительно фиксированной системы координат. Принимая во внимание, что число произвольных пространственных разбиений ничем не ограничено и учитывая соотношение (1), можно утверждать, что исследование любых структурно-зависимых свойств наноматериалов требует статистического описания. В связи с этим дадим статистическое определение избыточного объема наноматериалов.

Выберем произвольный образец из представленных выше и перенумеруем в определенном порядке все грани входящих в него нанокристаллитов. Каждый фрагмент межкристаллитной границы (фасетка), размещенный на j -й грани ($j = 1, 2, \dots, N_b$), создает вокруг себя некоторое распределение атомной плотности $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$. Здесь $\mathbf{r}$ — радиус-вектор точек объема наноматериала; $\mathbf{r}_j$ — вектор, отмечающий положение геометрического центра фасетки; $\mathbf{p}_j$ — набор параметров, характеризующих макроскопические и микроскопические свойства фасетки [4, 7–10]. В каждой точке $\mathbf{r}$ распределение $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ отличается от распределения атомной плотности $n_m(\mathbf{r})$ в соответствующем монокристалле на величину

$$\Delta_j n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) = n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) - n_m(\mathbf{r}). \quad (2)$$

В модели нерелаксированных границ [4, 7–10, 12] любые изменения атомной плотности локализованы в тонком слое толщиной порядка параметра кристаллической решетки. Объем этого слоя будем считать равным объему фасетки [4, 9–12]. Он определяется неупругими (необратимыми) смещениями атомов. Производимые этими смещениями изменения атомной плотности на j -й грани обозначим символом $\Delta_j^{\text{nl}} n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. Распределение необратимых изменений атомной плотности в объеме наноматериала определим суммированием по всем граням:

$$\Delta^{\text{nl}} n(\mathbf{r}) = \sum_j \Delta_j^{\text{nl}} n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j). \quad (3)$$

Известно, что необратимые деформации являются источниками внутренних упругих напряжений. Их распределение по объему материала определяется стандартными методами [14, 15] (см. ниже). Упругая деформация создает дополнительные локальные изменения атомной плотности $\Delta^{\text{el}} n(\mathbf{r})$. В этом случае полное распределение изменений атомной плотности в объеме наноматериала определим выражением

$$\Delta n(\mathbf{r}) = \Delta^{\text{nl}} n(\mathbf{r}) + \Delta^{\text{el}} n(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Величину $\Delta n(\mathbf{r})$ можно связать с объемной деформацией в любой точке $\mathbf{r}$. Для этого зафиксируем в доста-

точно малой окрестности этой точки некоторое количество ближайших атомов N_0 . В монокристалле они занимали бы объем V_0 , а в наноматериале — локальный объем

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + \Delta V(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Здесь $\Delta V(\mathbf{r})$ — изменение объема в точке $\mathbf{r}$. Отсюда следуют соотношения

$$n(\mathbf{r}) = n_0 [1 - \varepsilon_V(\mathbf{r})], \quad (6)$$

$$\Delta n(\mathbf{r}) = -n_0 \varepsilon_V(\mathbf{r}), \quad (7)$$

$$\varepsilon_V(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) / V(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Здесь $\varepsilon_V(\mathbf{r})$ — полная локальная объемная деформация в точке $\mathbf{r}$ 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.

Из определений (3)–(5), (8) следует, что величину $\varepsilon_V(\mathbf{r})$ можно разложить на упругую $\varepsilon_V^{\text{el}}(\mathbf{r})$ и неупругую $\varepsilon_V^{\text{nl}}(\mathbf{r})$ составляющие:

$$\varepsilon_V(\mathbf{r}) = \varepsilon_V^{\text{el}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_V^{\text{nl}}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

$$\varepsilon_V^{\text{nl}}(\mathbf{r}) = \sum_j \varepsilon_{j,V}^{\text{nl}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j), \quad (10)$$

где $\varepsilon_{j,V}^{\text{nl}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ — распределение необратимой объемной деформации, задаваемое j -й гранью.

Для разных образцов наноматериала набор параметров $\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{p}_j$ может иметь произвольные значения. Это означает, что функции $\varepsilon_V^{\text{el}}(\mathbf{r})$, $\varepsilon_V^{\text{nl}}(\mathbf{r})$ и $\varepsilon_{j,V}^{\text{nl}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ следует рассматривать как функции случайного множества параметров $\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{p}_j$.

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

$$V_f = \langle \int dV \varepsilon_V(\mathbf{r}) \rangle_S = \langle V \langle \varepsilon_V(\mathbf{r}) \rangle_V \rangle_S. \quad (11)$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle_V$ и $\langle \dots \rangle_S$ обозначают соответственно усреднение по всему объему каждого образца и по статистическому ансамблю, включающему множество всех случайных реализаций образцов, представляющих структуру наноматериала. Таким образом, для расчета свободного объема наноматериалов достаточно определить физические и статистические характеристики поля объемной деформации $\varepsilon_V(\mathbf{r})$.

3. Многообразие межкубисталлитных границ в наноматериалах

Для построения статистического ансамбля необходимо определить множество границ, рассмотрение которых существенно для исследований. Для этого рассмотрим метод построения неограниченного бикристалла, содержащего одну произвольную границу общего типа.

В неограниченном монокристалле выберем произвольную плоскость $A_1 = (n_1, m_1, k_1)$, где n_1, m_1 и k_1 — индексы Миллера [16]. Эта плоскость разделит монокристалл на две части (рис. 1). Для создания бикри-

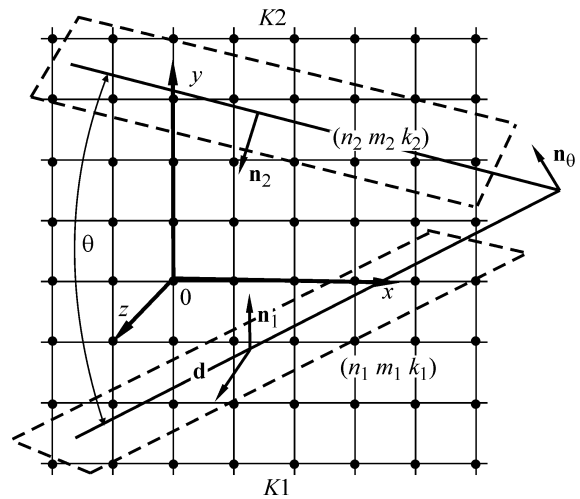


Рис. 1. Схема построения межкубисталлитной границы общего типа

сталла выберем одну из частей: кристаллит K1 с внешней нормалью $\mathbf{n}_1$. В монокристалле можно также выбрать любую другую плоскость $A_2 = (n_2, m_2, k_2)$, не совпадающую с A_1 , и взять кристаллит K2 с внешней нормалью $\mathbf{n}_2$ в качестве второй части бикристалла. Плоскости A_1 и A_2 будут пересекаться под углом θ : $\cos \theta = -(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$. Поворотом кристаллита K2 на этот угол вокруг оси $\mathbf{n}_\theta$ совместим плоскости A_1 и A_2 . Далее, не нарушая макроскопической сплошности поликристалла, произведем относительный сдвиг плоскостей A_1 и A_2 на некоторый вектор $\mathbf{d}$ и совершим дополнительный поворот плоскости A_1 на произвольный угол ϕ вокруг оси, задаваемой нормалью $\mathbf{n}_1$. Перебором всех значений параметров n_j, m_j, k_j ($j = 1, 2$), ϕ и $\mathbf{d}$ можно получить структуру границы любого вида. Пример границы наклона с обратной плотностью совпадающих узлов $\Sigma = 5$ [4, 7–10, 12] показан на рис. 2.

Оценим общее количество границ, которые можно построить на узлах простой кубической решетки одноатомного вещества. В этом случае индексы Миллера

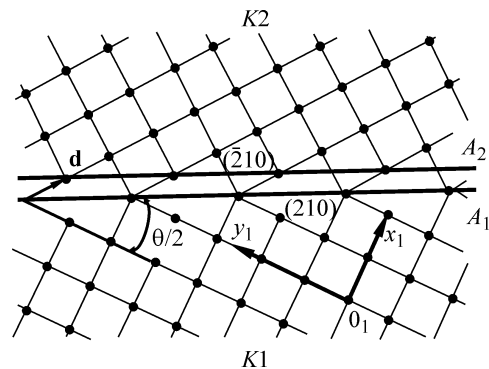


Рис. 2. Граница наклона G_{210} в простой кубической решетке

плоскостей $A_j = (n_j, m_j, k_j)$ ($j = 1, 2$) принимают все целочисленные значения от 1 до $n_a^{1/3}$. Тогда число различных комбинаций из плоскостей A_1 и A_2 равно $N_{1,2} \approx n_a^2$. Параметры $\mathbf{d}$ и $\varphi \in [0, \pi/2]$ могут принимать на решетке множество совместных значений $N_{d,\varphi} \gg 1$. Учитывая это, получим оценку для общего количества различных границ в простой кубической решетке:

$$N_{Gb} = N_{1,2} N_{d,\varphi} > n_a^2. \quad (12)$$

Столь большую совокупность границ удобно разделить на отдельные множества. Рассмотрим это деление на примере симметричных границ наклона. Выберем

$$A_1 = (n, 1, 0), \quad A_2 = (\bar{n}, 1, 0), \quad n = (1, 2, 3, \dots, n_a^{1/3}).$$

С помощью этих плоскостей описанным выше способом при значении угла $\varphi = 0$ построим множество границ $Gb_{n,1,0} = (\bar{n}, 1, 0) \parallel (n, 1, 0)$, $n = (1, 2, 3, \dots, n_a^{1/3})$. Знак $\parallel$ обозначает параллельность соответствующих плоскостей. В это множество включим также все границы, полученные из пар плоскостей, эквивалентных A_1 и A_2 .

Таким же способом для каждого натурального $m = (1, 2, \dots, n_a^{1/3}/n)$, $0 < |k| < m$, $0 < |p| < m$ и $\varphi = 0$ можно построить множество границ наклона $Gb_{mn+k,m,p} = (\bar{m} \cdot n - k, m, p) \parallel (m \cdot n + k, m, p)$, $n = (1, 2, 3, \dots, n_a^{1/3})$. Значения параметров k и p всегда можно выбрать таким образом, чтобы множества $Gb_{mn+k,m,p}$ с различными значениями m не пересекались. Тем не менее часть границ из разных множеств будут иметь одинаковые параметры Σ .

Множества $Gb_{mn+k,m,p}$ не исчерпывают всего многообразия симметричных границ наклона, однако они являются удобным инструментом для проведения исследований. В частности, многие экспериментальные и теоретические исследования ограничиваются рассмотрением границ с достаточно малыми индексами Миллера [12]. Однако можно показать, что для описания наноматериалов такой подход оказывается недостаточным. Для примера рассмотрим в неограниченном поликристалле два множества границ наклона $Gb_{n,1,0}$ и $Gb_{mn+k,m,p}$, положив $1 \ll m < \infty$ и $2 \leq n \leq 5$, $1 \leq k \leq 10$ и $0 \leq p \leq 10$. Множество $Gb_{n,1,0}$ содержит границы только с малыми индексами Миллера, а множество $Gb_{mn+k,m,p}$ состоит из границ с большими индексами. Метод построения этих множеств позволяет заметить, что чем большее значение принимает параметр m , тем меньше структура любой границы из $Gb_{mn+k,m,p}$ отличается от структуры границы из $Gb_{n,1,0}$ при одинаковом значении параметра n . В пределе $m \rightarrow \infty$ все эти множества полностью совпадают при любых конечных значениях параметров k и p . Важно, что множества $Gb_{mn+k,m,p}$ с большими индексами можно моделировать комбинациями $Gb_{n,1,0}$ с малыми индексами и параллельными им скоплениями решеточных и зернограницных дислокаций или ступенек, представляющих

ми значимую часть дефектной структуры материалов [4, 12, 14, 15].

Таким образом, для построения статистического ансамбля необходимо принимать во внимание все типы межкристаллитных границ.

4. Общая схема расчета избыточного объема наноматериалов

Одна из наиболее часто встречающихся теоретических задач состоит в том, чтобы определить равновесное значение свободного объема наноматериала, заданного набором макроскопических параметров n_a , D и χ при постоянной температуре и давлении (здесь и далее используется понятие равновесности одиночных межкристаллитных границ и их систем, принятое в работе [4]). Это означает, что все допустимые системы границ в наноматериале должны обеспечивать минимум термодинамического потенциала Гиббса [4, 8]:

$$G = E - TS + pV + f_A A. \quad (13)$$

Здесь E , T и S — энергия, температура и энтропия материала; p — внешнее давление; f_A — статистическое среднее значение свободной энергии единицы поверхности межкристаллитных границ; A — среднее значение общей площади границ в наноматериале. Чтобы удовлетворить требованию минимума потенциала G , необходимо построить статистический ансамбль, описывающий системы границ в заданных условиях. Для этого произведем некоторое число $N_V \gg 1$ комплектов пространственных разбиений объема материала на нанокристаллиты, удовлетворяющих заданным параметрам задачи. Затем для каждого разбиения приготовим $N_{b,Gb}$ комплектов фасеток межкристаллитных границ, которыми можно полностью заполнить все N_b граней нанокристаллитов. Число таких комплектов

$$N_{b,Gb} \sim C_{N_b}^{N_{Gb}} = \frac{N_{Gb}!}{(N_{Gb} - N_b)! N_b!}. \quad (14)$$

Общее число комплектов фасеток для всех видов разбиений $N_C = N_V N_{b,Gb}$ будет совпадать с общим числом возможных образцов, представляющих заданный наноматериал. Используя формулу Стирлинга и неравенства $N_{Gb} \gg N_b \gg 1$, получим:

$$N_C \approx N_V \frac{N_{Gb}}{N_b} \exp N_b \gg N_{Gb}. \quad (15)$$

Выберем из числа N_C произвольный образец. Полное распределение необратимой объемной деформации $\epsilon_V^{nl}(\mathbf{r})$ в нем задано выражением (10). Эта деформация в каждой точке объема создает давление $p(\mathbf{r})$. Распределение тензора упругих напряжений $\sigma(\mathbf{r})$ в наноматериале можно определить из решения краевой задачи. Она включает уравнения упругого равновесия

$$\text{div} \sigma(\mathbf{r}) = -\text{grad} p(\mathbf{r}), \quad (16)$$

уравнения совместности для тензора полных деформаций $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon^{pl}(\mathbf{r}) + \epsilon^{el}(\mathbf{r})$ [14, 15], материальные урав-

нения среды и условия равновесия на внутренних A и внешних границах A_{ex} материала:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) = \mathbf{f}_A, (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) = \mathbf{f}_{\text{ex}}. \quad (17)$$

Здесь $\mathbf{n}$ — вектор нормали к рассматриваемым поверхностям; $\mathbf{f}_A$ и $\mathbf{f}_{\text{ex}}$ — векторы плотности соответствующих поверхностных сил.

Зная тензор напряжений $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$, с помощью материальных уравнений можно определить тензор упругих деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{el}}(\mathbf{r})$ и связанные с ним изменения атомной плотности $\Delta n^{\text{el}}(\mathbf{r})$ во всем объеме материала, включая объем системы границ. Это позволит рассчитать значение потенциала G для выбранного образца. Таким же способом можно определить значения потенциалов Гиббса для каждого из N_C образцов. Выбирая из них те, которые соответствуют минимальному значению потенциала G в заданных условиях, получим статистический ансамбль, позволяющий проводить операции усреднения в формуле (11).

Очевидно, что решение краевой задачи (16), (17) даже для одного произвольного взятого пространственного разбиения представляет весьма сложную вычислительную проблему. В первую очередь это связано с тем, что число различных атомных структур в каждом комплекте фасеток сравнимо с числом N_b и для каждой структуры в выражении (10) следует задать свою атомную модель. Учитывая это, а также неравенства (12), (15), можно утверждать, что построение статистического ансамбля с использованием реальных атомных моделей для всех типов межкристаллитных границ в настоящее время технически невозможно.

5. Приближенная постановка задачи об упругих деформациях в наноматериале

Задачу (16), (17) можно значительно упростить, привлекая 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_{Gb} и суммарный объем внутренних частей кристаллитов V_{cr} .

В объеме V_{cr} для многих механически равновесных наноматериалов экспериментально наблюдаются одиночные дислокации или их группы. Это означает, что упругие напряжения в этом объеме не должны превышать макроскопического предела текучести материала $\sigma_{0.2}$, который измеряется при значениях упругой деформации, удовлетворяющих соотношению $|\varepsilon_{ij}^{\text{el}} \varepsilon_{ij}^{\text{el}}|^{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ ($i, j = 1, 2, 3$). Здесь по повторяющимся индексам предполагается суммирование. В работе [15] показано, что величина внутренних напряжений, создаваемых межкристаллитными границами, экспоненциально уменьшается с расстоянием r от границы по закону $\sim \exp\{-2\pi r/L\}$, где L — период атомной структуры

границы. Полагая, что нанокристаллит имеет форму шара с диаметром D и что на его границе напряжения равны максимальному значению $\sigma_{0.2}$, находим оценку среднего по объему нанокристаллита значения упругих деформаций:

$$\langle |\varepsilon_{ij}^{\text{el}} \varepsilon_{ij}^{\text{el}}|^{1/2} \rangle_V \approx 10^{-3} L/D$$

при значениях $\pi D \geq L$. В объеме V_{Gb} значения компонент тензора полной деформации $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})$ велики: $|\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}|^{1/2} \sim 0.2$. Поэтому их среднее значение по объему нанокристаллита

$$\langle |\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}|^{1/2} \rangle_V \sim 0.2 v_{\text{Gb}}.$$

Здесь $v_{\text{Gb}} \approx H_{\text{Gb}} A_{\text{Gb}}$ — объемная доля границ в материале, $H_{\text{Gb}} \sim a$ — среднее значение толщины границы; $A_{\text{Gb}} \approx 3/D$ — удельная площадь границ [3].

С помощью этих оценок можно определить период L границ в огранке тех нанокристаллитов, для которых упругими деформациями в объеме V_{cr} можно пренебречь. Для этого достаточно потребовать выполнения неравенства

$$\langle |\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}|^{1/2} \rangle_V > 10 \langle |\varepsilon_{ij}^{\text{el}} \varepsilon_{ij}^{\text{el}}|^{1/2} \rangle_V.$$

Это дает $v_{\text{Gb}} > 10^{-2} L/(2D)$ или $L < 6 \cdot 10^2 a$. Из экспериментальных наблюдений известно, что огранка нанокристаллических материалов в основном состоит из большеугловых границ [1–3], для которых выполняется неравенство $L < 6a$ [15]. Отсюда следует, что при расчете избыточного объема практически у всех нанокристаллических материалов с $D \geq 2a$ учетом упругих деформаций в объеме V_{cr} можно пренебречь, даже если уровень внутренних напряжений вблизи межкристаллитных границ принять равным $10^2 \sigma_{0.2}$.

Решение задачи (16), (17) для объема V_{Gb} также можно упростить, если рассматривать ее для каждой фасетки в отдельности. Это приближение позволяет форму фасетки и ее положение в системе координат задавать произвольно, однако при этом 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. Следовательно, при $H_{\text{Gb}} \sim a$ и $D \geq 3$ нм это приближение можно считать удовлетворительным.

6. Общий метод расчета избыточного объема межкристаллитных границ

Выше было отмечено, что в определенном приближении деформационные поля в объеме каждой из фасеток нанокристаллитов можно рассматривать по отдельности. За основу примем модель нерелаксированной межкристаллитной границы в неограниченном бикристалле.

Межкристаллитная граница любого типа нарушает плотную упаковку атомов в кристаллической решетке. В нерелаксированном состоянии она может генерировать только необратимую объемную деформацию ϵ_V^{nl} , полностью локализованную в объеме границы V_{Gb} . Внутренние объемы V_{cr} нанокристаллитов, разделенные границей, остаются недеформированными. Типичный пример структуры нерелаксированной границы в простой кубической решетке $Gb_{2,1,0}$ приведен на рис. 2. Рассмотрим метод расчета избыточного объема на этом примере.

Атомный рельеф поверхностей A_1 и A_2 представлен на рис. 3. Заштрихованный квадрат $abcd$ (рис. 3, а) является проекцией объема, занимаемого атомом кубической решетки, на плоскость рисунка. Система координат (x, y, z) выбрана таким образом, что бы ось z была направлена перпендикулярно плоскости рисунка и

$$m_1 = h_1/2, \quad h_1 = a \cos(\theta/2). \quad (18)$$

В этих координатах плоскость xOz параллельна плоскости границы. Ломаная линия, огибающая объемы лежащих в плоскости A_1 атомов представляет собой верхнюю границу области пространства, полностью заполненной атомами кристаллита $K1$. Функция $y_1(x)$ описывает распределение объема, заполненного атомами этого кристаллита, в пространстве между плоскостями xOz и A'_1 вдоль оси Ox .

Положение плоскости A_2 сдвинуто относительно плоскости A_1 на высоту $h + a \sin(\theta/2)$ вверх по оси Oy и на величину x_0 вдоль оси Ox (рис. 3, б). Это соответствует выбору вектора $\mathbf{d}$ (рис. 2) в виде

$$\mathbf{d} = \{x_0, h + a \sin(\theta/2), 0\}.$$

В определенных пределах значения величин h и x_0 произвольны. Функция $y_2(x)$ описывает распределение объема, избыточного объема в пространстве между плоскостями xOz и H . Плоскость A'_2 является нижней границей области, в которой возможно присутствие атомов кристаллита $K2$. Отсюда следует, что функцию распределения плотности свободного объема в плоскос-

ти границы наклона можно рассчитать по формуле

$$\Delta^{nl}V(x) = y_2(x) - y_1(x). \quad (19)$$

В общем случае плоской границы произвольного типа функции y_1, y_2 и $\Delta^{nl}V$ будут более сложным образом зависеть от радиус-вектора $\mathbf{r}$, пробегающего все точки объема границы V_{Gb} , поэтому для общего случая

$$\Delta^{nl}V(\mathbf{r}) = y_2(\mathbf{r}) - y_1(\mathbf{r}). \quad (20)$$

Учитывая периодичность структуры межкристаллитных границ [4, 12], функцию распределения $\Delta^{nl}V$ удобно представить в следующем виде:

$$\Delta^{nl}V(\mathbf{r}) = h^{nl} + \delta V^{nl}(\mathbf{r}), \quad (21)$$

где величины h^{nl} и $\delta V^{nl}(\mathbf{r})$ удовлетворяют условиям:

$$h^{nl} = \langle \Delta V^{nl} \rangle_{V_{Gb}}, \quad \langle \delta V^{nl} \rangle_{V_{Gb}} = 0. \quad (22)$$

Скобки $\langle \dots \rangle_{V_{Gb}}$ обозначают операцию усреднения по объему границы V_{Gb} .

Из выражений (19), (20) следует, что величина h^{nl} равна вкладу необратимой деформации в избыточный объем единицы площади границы. Этот вклад можно определить следующим способом.

Объемные изменения $\Delta^{nl}V(\mathbf{r})$ должны вызывать соответствующие изменение давления $\Delta p(\mathbf{r})$ вдоль плоскости границы. Для того чтобы граница могла существовать в механически равновесном состоянии, должно выполняться условие (17). Для тонкой плоской границы его можно переписать в виде

$$\langle \Delta p \rangle_{V_{Gb}} = 0. \quad (23)$$

Функцию $\Delta p(\mathbf{r})$ можно связать с $\Delta^{nl}V(\mathbf{r})$ уравнением состояния материала. В этом случае выражение (23) будет представлять собой уравнение для определения величины h^{nl} . При больших необратимых объемных деформациях, характерных для межкристаллитных границ, связь между функциями $\Delta p(\mathbf{r})$ и $\Delta^{nl}V(\mathbf{r})$ можно представить в нелинейной форме (см. Приложение 1):

$$\Delta p(\mathbf{r}) \approx -K_0 \{ \epsilon_V^{nl}(\mathbf{r}) - \gamma \epsilon_V^{nl}(\mathbf{r})^2 \}. \quad (24)$$

Здесь K_0 — модуль объемного сжатия недеформированной среды; γ — постоянная Грюнаизена [16–18];

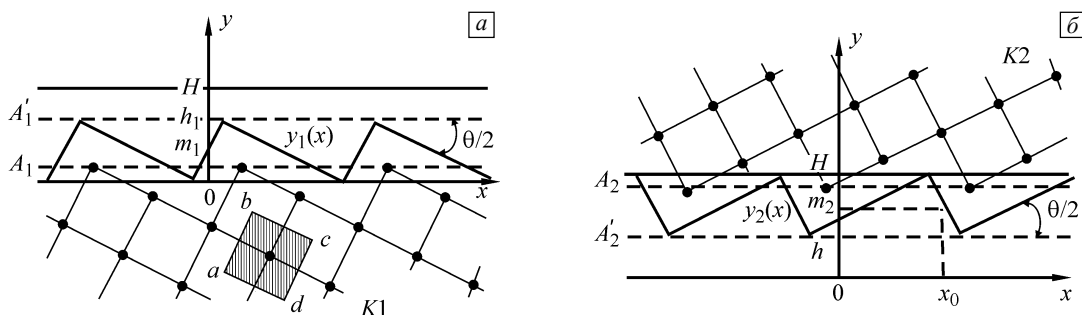


Рис. 3. Атомный рельеф поверхностей A_1 и A_2 , образующих межкристаллитную границу наклона G_{210} в простой кубической решетке

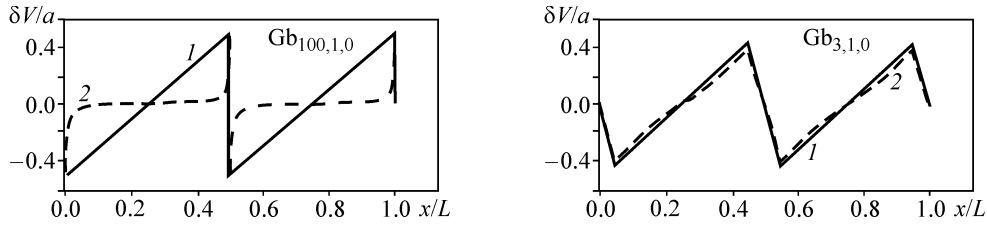


Рис. 4. Графики функции $\delta V(x)/a$ для границ наклона $G_{100,1,0}$ и $G_{3,1,0}$: 1 — модель нерелаксированной границы, 2 — модель упругорелаксированной границы

$$\varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r}) = \Delta V^{nl}(\mathbf{r})/H. \quad (25)$$

В соответствии с определением (21) величину $\varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r})$ представим в виде:

$$\varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{V,0}^{nl} + \delta\varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r}), \quad (26)$$

$$\varepsilon_{V,0}^{nl} = \langle \varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r}) \rangle_{V_{Gb}} = h^{nl}/H, \quad \langle \delta\varepsilon_V^{nl}(\mathbf{r}) \rangle_{V_{Gb}} = 0.$$

Подставив выражения (24), (26) в (23), с учетом неравенства $h^{nl}/H \ll 1$ получим:

$$h^{nl} \approx \gamma H \langle (\delta\varepsilon_V^{nl})^2 \rangle_{V_{Gb}}. \quad (27)$$

Из выражений (24), (27) следует, что механизм образования свободного объема у межкристаллитных границ определяется нелинейными эффектами, возникающими при больших необратимых деформациях, распределенных в плоскости межкристаллитных границ.

7. Оценка вклада межкристаллитных границ наклона в величину избыточного объема наноматериалов

Явный вид функций $y_1(\mathbf{r})$ и $y_2(\mathbf{r})$ проще всего определить для межкристаллитных границ наклона. В связи с этим рассмотрим метод моделирования структуры одиночных границ множества $Gb_{n,l,0}$ в простой кубической решетке. Эти границы периодичны с периодом $L = a/\sin(\theta/2)$. На длине периода функции $y_1(\mathbf{r})$ и $y_2(\mathbf{r})$ имеют вид (рис. 3):

$$y_1(x) = h_l/2 + \begin{cases} x \operatorname{ctg}(\theta/2), & 0 \leq x < x_1, \\ (L/2 - x) \operatorname{tg}(\theta/2), & x_1 \leq x < L - x_1, \\ (x - L) \operatorname{ctg}(\theta/2), & L - x_1 \leq x \leq L, \end{cases} \quad (28)$$

$$x_1 = a/2 \sin(\theta/2), \quad \theta = 2 \operatorname{arctg}(1/n), \quad (29)$$

$$y_2(x) = h + h_l - y_1(x - x_0). \quad (30)$$

При выполнении неравенства $D \gg L$ средние значения по объему V_{Gb} для этих границ совпадают со средними значениями по периоду L :

$$\langle \delta V^{nl} \rangle_L = \frac{1}{L} \int_0^L \delta V^{pl}(x) dx = 0. \quad (31)$$

Для параметра x_0 удобно выбрать среднее значение

$$x_0 = L/2. \quad (32)$$

Подставив выражения (29)–(32) в формулу (19), получим:

$$\delta V^{nl}(x) = \sum_{q=-\infty}^{\infty} \{ \delta V_{(+)}^{nl}(x + qL) - \delta V_{(+)}^{nl}(-x - qL) \}, \quad (33)$$

$$\delta V_{(+)}^{nl}(x) = x[\vartheta(x) - \vartheta(x - x_1)] \operatorname{tg} \omega + (L/2 - x)[\vartheta(x - x_1) - \vartheta(x - L/2)] \operatorname{tg} \beta, \quad (34)$$

$$\operatorname{tg} \omega = \operatorname{ctg}(\theta/2) - \operatorname{tg}(\theta/2), \quad \operatorname{tg} \beta = 2 \operatorname{tg}(\theta/2). \quad (35)$$

Ступенчатая функция $\vartheta(x)$ равна нулю при $x < 0$ и единице при $x \geq 0$. Графики функции $\delta V^{nl}(x)/a$ для некоторых значений параметра n приведены на рис. 4 (кривые 1).

Модель (32)–(35) можно использовать для оценки избыточного объема всех границ наклона из множества N_{Gb} . Действительно, любая граница наклона полностью описывается набором своих макроскопических и микроскопических параметров. Микроскопические параметры фасеток в наноматериале распределены случайным образом. С учетом большого значения числа N_{Gb} это означает, что эти параметры не могут быть определены для всех фасеток ни экспериментально, ни теоретически. В итоге, при любых фиксированных значениях углов θ структура фасеток будет описана только в среднем по всем остальным значениям микроскопических и макроскопических параметров. При таком способе описания фасетки границ наклона должны отличаться друг от друга только одним макроскопическим параметром — углом θ . Это означает, что полагая угол θ в формулах (33)–(35) непрерывной переменной, в среднем по ансамблю можно описать структуру всех типов границ наклона.

Используя формулы (33)–(35), построим график зависимости величины $\langle (\delta V^{pl})^2/a^2 \rangle_L$ от угла θ (рис. 5, кривая 1). Из него видно, что модель нерелаксированной границы наклона обладает существенным недостатком:

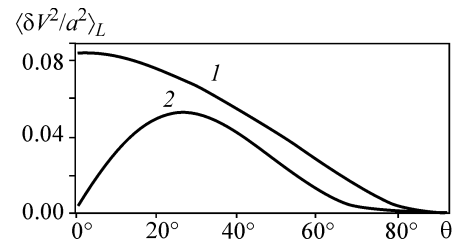


Рис. 5. Графики зависимости величины $\langle \delta V^2/a^2 \rangle_L$ от угла разориентировки θ : 1 — модель нерелаксированной границы, 2 — модель упругорелаксированной границы

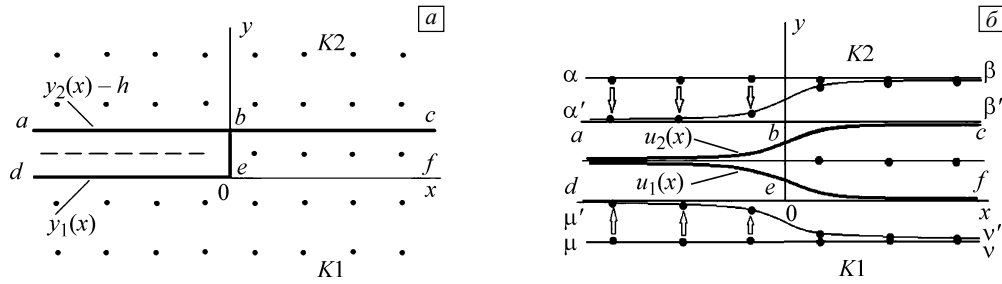


Рис. 6. Схема упругих перемещений атомов в объеме межкристаллитных границ при малых углах наклона $\theta \approx 0$: нерелаксированная граница (а), смещения атомов при упругой релаксации (б)

ком: в области малых углов θ параметр $\langle (\delta V^{pl})^2 / a^2 \rangle_L$ сохраняет конечное значение, хотя в пределе $\theta \rightarrow 0$ должно выполняться условие $\langle (\delta V^{pl})^2 / a^2 \rangle_L \rightarrow 0$, т.к. в этом пределе граница исчезает.

Физический смысл возникшего противоречия легко понять из анализа рис. 6. На рис. 6, а представлены графики функций $y_1(x)$ и $y_2(x) - h$ для значений $\theta \approx 0$. Из них видно, что выражения (33)–(35) приводят к образованию пустой атомной полуплоскости $abed$, неограниченной при отрицательных значениях x . В результате величина $\langle (\delta V^{pl})^2 \rangle_L |_{\theta=0} \neq 0$. Это неравенство является следствием того, что эта модель не учитывает релаксационных явлений, протекающих при образовании границы. Действительно, между атомными плоскостями $\alpha\beta$ и $\mu\nu$ в области $x < 0$ существует притягивающее взаимодействие, которое должно деформировать их, переводя в положения $\alpha'\beta'$ и $\mu'\nu'$ соответственно. При этом плоскости abc и def должны занять положения, описываемые функциями $u_1(x)$ и $u_2(x)$ соответственно (рис. 6, б).

Аналитические выражения для функций $u_1(x)$ и $u_2(x)$ в рамках линейной теории упругости получены в Приложении 2:

$$u_1(x) = -u_2(x), \quad (36)$$

$$u_2(x) = \frac{a}{2\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} + \operatorname{arctg} \frac{2x}{a} \right\}. \quad (37)$$

Из графиков, представленных на рис. 6, б, находим, что для одной ступеньки

$$\begin{aligned} \delta V_1(x) &= \begin{cases} 2u_2(x), & x < 0, \\ 2u_2(x) - a, & x > 0 \end{cases} = \\ &= -\frac{a}{\pi} \operatorname{sign} x \operatorname{arctg} \frac{2x}{a}. \end{aligned} \quad (38)$$

Выражение (38) справедливо для вертикальной ступеньки, показанной на рис. 6, а, но приближенно его можно использовать и для наклонных ступенек, образующихся при значениях $\theta \neq 0$. Для этого случая формулы (33)–(35) необходимо переписать в виде

$$\delta V(x) = \sum_{q=-\infty}^{\infty} \{ \delta V^{(+)}(x + qL) - \delta V^{(+)}(-x - qL) \}, \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \delta V^{(+)}(x) &= x[\vartheta(x) - \vartheta(x - x_1)] \operatorname{tg} \omega + \\ &+ \frac{b}{\pi} \vartheta(x - x_1) \operatorname{sign} x \operatorname{arctg} \frac{2(x - x_1)}{a}, \end{aligned} \quad (40)$$

$$b = x_1 \operatorname{tg} \omega. \quad (41)$$

Графики функции $\delta V(x)/a$ для некоторых значений параметра n приведены на рис. 4 (кривые 2). График зависимости параметра $\langle \delta V^2 / a^2 \rangle_L$ от угла разориентировки θ показан на рис. 5 (кривая 2). Из рис. 4 видно, релаксационные явления значительны лишь для границ $Gb_{1,n,0}$, имеющих значения параметра $n \gg 1$. Это оправдывает возможность использования выражений (36)–(41) для наклонных ступенек. Кривая 2 на рис. 5 корректно описывает изменение параметра $\langle \delta V^2 / a^2 \rangle_L$ при малых углах разориентировки.

С учетом выражений (36)–(41) формулу (27) для избыточного объема границы наклона следует переписать в виде

$$h \approx \gamma H \langle (\delta \epsilon_V)^2 \rangle_{V_{Gb}}. \quad (42)$$

Работа, производимая до достижения деформации $\epsilon_V(x)$ на единицу площади границы равна

$$w_V = -H \left\langle \int_0^{\epsilon_V} \Delta p(\epsilon) d\epsilon \right\rangle_L \approx \frac{K_0}{2\gamma} h. \quad (43)$$

Здесь было учтено, что отношение $h_1/H \approx 1$. Используя формулы (36)–(41), можно оценить величину сдвиговой xu -компоненты тензора упругой деформации в объеме границы:

$$\epsilon_{xy}^{el} \approx (\delta V^{nl} - \delta V)/L \leq \delta V^{nl}/L. \quad (44)$$

Отсюда и из выражения (27) получим оценку работы, производимой сдвиговыми напряжениями при создании границ наклона:

$$w_\tau = \frac{\mu_0}{2} H \langle (\epsilon_{xy}^{el})^2 \rangle_L \leq \frac{\mu_0 H^2}{2\gamma L^2} h^{nl}. \quad (45)$$

Здесь μ_0 — модуль сдвига недеформированного материала. Поскольку $(H/L)^2 \ll 1$ и $\mu_0/K_0 < 1$, можно полагать, что основная часть энергии границ наклона e_{Gb} определяется работой, производимой при создании объемной деформации $\epsilon_V(x)$:

$$e_{Gb} \approx w_V. \quad (46)$$

Для проведения численных оценок в модель (36)–(41) следует внести некоторые уточнения, связанные с учетом симметрии кубической решетки. В интервале $[0, \pi/2]$ для этих решеток должны существовать два вида зависимости величины h от угла θ : $h^{(1)}(\theta)$ и $h^{(2)}(\theta) = h^{(1)}(\pi/2 - \theta)$ (рис. 7, а, кривые 1, 2). Это означает, что полученная с помощью рассмотренной выше модели зависимость $h(\theta)$ неоднозначна.

Анализ атомной структуры показывает, что на нижней части зависимости $h^{(2)}(\theta)$ в кубической решетке может лежать лишь одно значение $\theta_a = 36.87^\circ$ (рис. 7, а, точка a_1), относящееся к избыточному объему границы наклона $Gb_{2,1,0}$. Для этого же угла верхняя часть зависимости $h^{(1)}(\theta)$ (рис. 7, а, точка a_2) дает величину избыточного объема границ типа $Gb_{3,1,0}$. Обе границы имеют параметр $\Sigma = 5$.

Для угла $\theta_b = 22.62^\circ$ верхняя часть зависимости $h^{(1)}(\theta)$ определяет величину избыточного объема границы $Gb_{5,1,0}$ с параметром $\Sigma = 13$ (рис. 7, а, точка b_2). Этот же угол определяет значение избыточного объема и для границы наклона $Gb_{3,2,0}$ с таким же параметром $\Sigma = 13$ (рис. 7, а, точка b_3). Точка b_1 на нижней части кривой 2 не соответствует реальным физическим объектам.

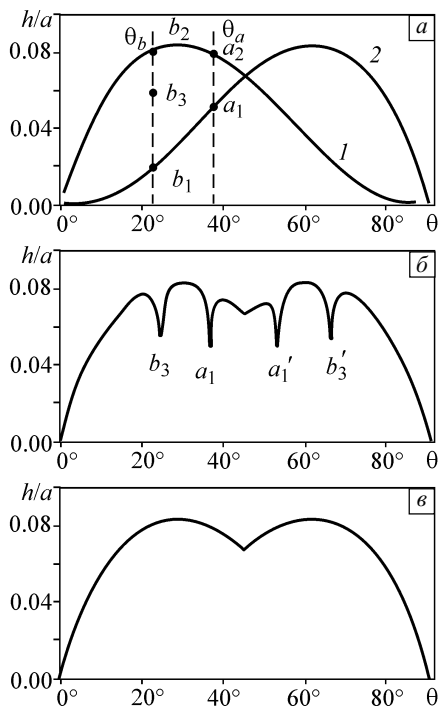


Рис. 7. Две ветви зависимости $h(\theta)$, полученные в континуальной модели межкубических границ наклона (а); однозначная зависимость $h(\theta)$ для равновесных межкубических границ (б); приближенная зависимость $h(\theta)$ для межкубических границ реального наноматериала (в)

Рассмотренные примеры показывают, что неоднозначность зависимости $h(\theta)$ в общем случае неустранима. Однозначную функцию $h(\theta)$ можно получить, если потребовать, чтобы она показывала лишь минимальные значения величины $h(\theta)$. Такая зависимость $h(\theta)$ будет иметь узкие провалы в некоторых точках интервала углов $\theta \in [0, \pi/2]$, включая рассмотренные выше (рис. 7, б). С другой стороны, минимальные значения величины h характеризуют наиболее равновесные состояния одиночных независимых границ наклона. Отсюда следует, что для неравновесных состояний наноматериала зависимость $h(\theta)$ не может быть однозначной. Для равновесных состояний наноматериалов минимальные значения $h(\theta)$ у всех фасеток также маловероятны, поскольку такие системы границ не обеспечивают максимума энтропии. Учитывая узость возможных интервалов неоднозначности, в качестве приближенной зависимости $h(\theta)$ удобно принять функцию, показанную на рис. 7, в, которая составлена из верхних фрагментов кривых $h^{(1)}(\theta)$ и $h^{(2)}(\theta)$.

8. Обсуждение результатов

Формулы (43)–(46) можно использовать для экспериментальной оценки энергии единицы площади межкубической границы любого типа, поскольку они имеют общий характер и могут быть применены к произвольному распределению $\varepsilon_V(\mathbf{r})$:

$$h \approx 2\gamma e_{Gb}/K_0. \quad (47)$$

Измеряя величину e_{Gb} для исследуемой границы, по формуле (47) можно оценить производимый ею избыточный объем.

При увеличении объема на величину h должно возникать пропорциональное увеличение энтропии на единицу площади границы [18]:

$$\Delta S \approx s_h h. \quad (48)$$

Здесь s_h — коэффициент пропорциональности. Тогда с учетом равенства (46) свободная энергия единицы площади границы также оказывается пропорциональной ее свободному объему:

$$f \approx \left(\frac{K_0}{2\gamma} - kTs_h \right) h. \quad (49)$$

Среднее значение величины f по статистическому ансамблю равно значению f_A , входящему в формулу (13):

$$f_A = \langle f \rangle_S \approx (K_0/(2\gamma) - kTs_h) h_{Gb}. \quad (50)$$

Здесь $h_{Gb} = \langle h \rangle_S$. Отсюда и из выражения (13) следует, что при фиксированных температуре, давлении и средней удельной площади межкубических границ A_{Gb} минимум термодинамического потенциала G должен соответствовать минимуму величины удельного избыточного объема h_{Gb} . Это означает, что в указанных условиях значение избыточного объема будет опреде-

лять степень неравновесности состояния наноматериалов.

Результаты, приведенные в разделах 5–7, позволяют получить численные оценки, которые можно сравнить с экспериментальными данными. В частности, определим среднюю по статистическому ансамблю величину h_{Gb} для границ наклона:

$$h_{Gb} = \int_0^{\pi/2} F(\theta)h(\theta) d\theta. \quad (51)$$

Здесь $F(\theta)$ — функция распределения границ наклона, равная относительной доле площади границ с углом разориентации θ в единице объема материала. Конкретный вид этой функции может быть установлен экспериментально [19]. Однако для оценки удобно ограничиться приближенным значением величины h_{Gb} , полагая $F(\theta) = F_0^{(0)} = 2/\pi$. В результате численного интегрирования получим:

$$h_{Gb,0} \approx 0.064a. \quad (52)$$

Здесь $h_{Gb,0}$ — среднее значение избыточного объема единицы площади наклонной границы при равномерном распределении по углу θ . При этих же условиях численное интегрирование выражения (42) дает оценку средней величины полной деформации в объеме V_{Gb} :

$$|\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}|^{1/2} \sim \langle (\delta\varepsilon_V)^2 \rangle_{V_{Gb}}^{1/2} \approx 0.18.$$

Это значение было использовано для проведения оценки в разделе 5.

Формулы (43), (46) позволяют оценить среднее значение энергии на единицу площади наклонной границы. Например, приняв для железа $K_0 \approx 1.7 \cdot 10^{11}$ Па, $\gamma = 1.7$ [17] и $h_{Gb,0} \approx 0.064a$, получим $e_{Gb} \approx 0.85$ Дж/м². Это значение хорошо согласуется с экспериментальным значением $f \approx 0.78$ Дж/м², характеризующим среднюю величину удельной свободной энергии большеугловых границ при комнатных температурах независимо от их типа [15]. Поэтому несмотря на то что в представленных выше оценках учитывался вклад только границ наклона, приближенно их можно отнести ко всем типам межкусталлитных границ в наноматериале. С учетом этого оценим общий вклад межкусталлитных границ в избыточный объем наноматериала, полагая, что границы всех типов в среднем дают сравнимые значения этой величины. В этом приближении из выражений (11), (42) находим:

$$V_f \approx h_{Gb}A_{Gb}. \quad (53)$$

При равномерном распределении границ по углу получим $V_f \approx h_{Gb,0}A_{Gb} \approx 0.19a/D$. К примеру, для наноматериала из железа $a = 0.285$ нм, тогда при $D = \{100, 10, 5, 1.5\}$ нм, $V_f \approx \{0.054, 0.54, 1.08, 3.6\} \cdot 10^{-2}$ соответственно. Эти значения также хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [1–3].

Более точные данные о величине избыточного объема наноматериалов с учетом вкладов всех типов меж-

кристаллитных границ можно получить экспериментально, используя методы рентгеновской дифракции. Действительно, неоднородная деформация кристаллической решетки приводит к уширению линий дифракции рентгеновского излучения. Этот эффект используется для оценки уровня средней деформации ε_d в объеме наноматериала [1, 3]:

$$\varepsilon_d = \frac{1}{V} \int_V \langle (\Delta d(\mathbf{r})/d)^2 \rangle_S^{1/2} dV. \quad (54)$$

Здесь $\Delta d(\mathbf{r})/d$ — локальная деформация межплоскостного расстояния d в кристаллической решетке. Величину $\Delta d(\mathbf{r})/d$ можно связать с объемной деформацией $\varepsilon_V(\mathbf{r})$:

$$\varepsilon_V(\mathbf{r}) \approx 3\Delta d(\mathbf{r})/d. \quad (55)$$

В разделе 5 было показано, что основной вклад в деформацию наноматериалов сосредоточен в объеме системы границ V_{Gb} . Отсюда и из формулы (42) находим:

$$\varepsilon_d \approx v_{Gb} (h_{Gb}/\gamma H_{Gb})^{1/2} / 3 = (3V_f/\gamma D)^{1/2} / 3. \quad (56)$$

К примеру, для нанокристаллического железа при $D = \{100, 10, 5, 1.5\}$ нм и равномерном распределении границ наклона по углам θ имеем $\varepsilon_d \approx \{0.01, 0.06, 1.1, 2.6\} \cdot 10^{-2}$ соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [1–3]. Это означает, что соотношение (56) может быть использовано для экспериментальной оценки величины V_f .

9. Выводы

Избыточный объем нанокристаллических материалов равен статистическому среднему от суммы избыточных объемов межкусталлитных границ. Его величина определяется нелинейными эффектами, возникающими при больших необратимых деформациях в объеме системы границ. Избыточный объем может служить мерой степени неравновесности состояния наноматериалов. Свободная энергия одиночных межкусталлитных границ пропорциональна их избыточному объему. Избыточный объем наноматериалов может быть измерен методами рентгеновской дифракции.

Работа выполнена в рамках НИР № АААА-А16-116021010085-9 при поддержке гранта РФФИ_а № 14-03-00044.

Литература

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2000. — 224 с.
2. Ovid'ko I.A. Theories of grain growth and methods of its suppression in nanocrystalline and polycrystalline materials // Mater. Phys. Mech. — 2009. — V. 8. — P. 174–199.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. — М.: Академия, 2005. — 192 с.
4. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. — М.: Металлургия, 1986. — 224 с.

5. Бокиштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСИС, 2005. – 362 с.
6. Vasil'ev L.S., Lomayeva S.F. On the analysis of mechanism of super saturation of metal powders with interstitial impurities during mechanoactivation // J. Mater. Sci. – 2004. – V. 3. – P. 5411–5415.
7. Flewitt P.E.J., Wild R.K. Grain Boundaries. Their Microstructure and Chemistry. – Chichester: John Wiley Song, 2001. – 326 p.
8. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 156 с.
9. Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1939. – 429 p.
10. Sutton A.P., Balluffi R.W. Interfaces in Crystalline Materials. – Oxford: Clarendon Press, 1995. – 820 p.
11. Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta Mater. – 2000. – V. 48. – No. 1. – P. 1–29.
12. Косевич В.М., Иевлев И.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. Структура межкуристаллитных и межфазных границ. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
13. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: СО РАН, 2000. – 214 с.
14. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. – М.: ИИЛ, 1960. – 247 с.
15. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. – 598 с.
16. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1. – М.: Мир, 1979. – 399 с.
17. Штрель М.А. Прочность сплавов. I. Дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. – 278 с.
18. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 3. Кинетическая теория жидкостей. – М.–Л.: Изд. АН СССР, 1959. – 458 с.
19. Рыбин И.И., Титовец Ю.Ф., Теплицкий Д.М., Золоторевский Н.Ю. Статистика разориентаций границ зерен в молибдене // ФММ. – 1982. – Т. 53. – № 3. – С. 544–553.
20. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979. – 365 с.

Приложение 1. Нелинейная зависимость давления от величины необратимой объемной деформации

Зависимость давления от объема материала определим из соотношения [15–17]

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (\text{П1})$$

где K — модуль изотермического сжатия. Полагая здесь $V = V_0/(1 - \epsilon)$, $\epsilon < 1$, получим

$$dp = -K d\epsilon/(1 - \epsilon). \quad (\text{П2})$$

В уравнении (П2) следует учесть, что при характерных для границ больших объемных деформациях модуль изотермического сжатия зависит от параметра ϵ : $K = K(\epsilon)$. Эту зависимость нельзя определить в рамках теории упругости, поскольку производимые границами деформации необратимы. Влияние необратимых де-

формаций на модули упругости материала можно определить в рамках приближения Грюнаизена [16–18]:

$$\gamma = -\partial \ln \omega_j(\mathbf{k}) / \partial \ln V. \quad (\text{П3})$$

Здесь γ — постоянная Грюнаизена; $\omega_j(\mathbf{k}) = c_j k$ и c_j ($j = 1, t$) — соответственно частота и скорость распространения продольной (l) и поперечной (t) ветвей акустических колебаний кристаллической решетки; k — модуль волнового вектора $\mathbf{k}$. В длинноволновой области спектра скорости распространения колебаний связаны с модулем K и коэффициентом Пуассона σ :

$$c_l^2 = \frac{3K(1 - \sigma)}{\rho(1 + \sigma)}, \quad c_t^2 = \frac{3K(1 - 2\sigma)}{2\rho(1 + \sigma)}. \quad (\text{П4})$$

Интегрируя выражение (П3) для обеих ветвей, получим:

$$c_j^2(\epsilon) = c_j^2(0)(1 - \epsilon)^{2\gamma_j}. \quad (\text{П5})$$

Совместно с формулами (П4) это дает:

$$K(\epsilon) = K_0(1 - \epsilon)^{2\gamma+1}, \quad \sigma(\epsilon) = \sigma_0. \quad (\text{П6})$$

После интегрирования выражения (П2) имеем:

$$p(\epsilon) = p_0 + K_0 \left\{ (1 - \epsilon)^{2\gamma+1} - 1 \right\} / (2\gamma + 1), \quad (\text{П7})$$

где p_0 — внешнее давление. Разлагая выражение (П7) в ряд Тейлора, получим:

$$\Delta p(\epsilon) \approx -K_0 \{ \epsilon - \gamma \epsilon^2 + \dots \}, \quad \Delta p(\epsilon) = p(\epsilon) - p_0. \quad (\text{П8})$$

Приложение 2. Релаксация объема в плоскости границы

С физической точки зрения пустая полуплоскость $abcd$ (рис. 6) полностью эквивалентна плоскому скоплению вакансий, распределенному в области: $y = 0, 0 \leq x \leq \infty$. Каждая из вакансий создает вокруг себя векторное поле смещений узлов кристаллической решетки [20]:

$$\mathbf{u}_{V1}(\mathbf{r}) = B\mathbf{r}/r^3, \quad (\text{П9})$$

где B — постоянная. Следовательно, поле смещений, создаваемое полуплоскостью из вакансий, определяется суммой полей отдельных вакансий:

$$\mathbf{u}_V(\mathbf{r}) = A \int dV' (\mathbf{r} - \mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3. \quad (\text{П10})$$

Проведя интегрирование в этой формуле, с учетом граничных условий на плоскостях abc и def (см. рис. 6, б) получим:

$$u_1(x) = -u_2(x), \quad (\text{П11})$$

$$u_2(x) = \frac{a}{2\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctg \frac{2x}{a} \right\}. \quad (\text{П12})$$

Поступила в редакцию
31.08.2016 г.

Сведения об авторах

Васильев Леонид Сергеевич, д.ф.-м.н., внс ФТИ УрО РАН, VasilyevLS@yandex.ru
Ломаев Степан Леонидович, к.ф.-м.н., нс ФТИ УрО РАН, lomaevst@yandex.ru