

О низкотемпературном скольжении по межзеренной границе

А.С. Бакай, Н.П. Лазарев

ІНЦ Харківський фізико-технічний інститут, ул. Академічеська, 1, г. Харків, 61108, Україна

E-mail: bakai@kipt.kharkov.ua; n.lazarev@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2017 г., опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

Получены уравнения скольжения в неупорядоченном атомном слое, описывающие как диффузионную ползучесть, так и высокоскоростное скольжение при низкой температуре. Для скорости скольжения найдено точное решение в форме функционала от функции распределения пороговых сдвиговых напряжений в слое скольжения. Связь микроскопических параметров теории с макроскопическими свойствами металлического стекла устанавливается в рамках модели межзеренного скольжения Мотта. Вычисленная скорость деформации объемного металлического стекла сравнивается с известными экспериментальными данными.

Отримано рівняння ковзання в неупорядкованому атомному шарі, що описують як дифузійну повзучість, так і високошвидкісне ковзання при низькій температурі. Знайдено точний розв'язок для швидкості ковзання у формі функціоналу від функції розподілу порогових зсувних напружень в шарі ковзання. Зв'язок мікроскопічних параметрів теорії з макроскопічними властивостями металевого скла встановлюється в рамках моделі міжзеренного ковзання Мотта. Обчислено швидкість деформації об'ємного металевого скла, яка порівнюється з відомими експериментальними даними.

PACS: 62.20.F– Деформация и пластичность;
62.25.–g Механические свойства наномасштабных систем;
64.70.pe Металлические стекла.

Ключевые слова: предел прочности, ползучесть, границы зерен, металлические стекла.

Робота посвящена 100-летию со дня рождения И.М. Лифшица

1. Введение

В зернистых (поликластерных) металлических стеклах аморфные зерна с довольно совершенным ближним порядком разделены граничными слоями, толщиной 0,5–1 нм, структура которых в общих чертах подобна структуре больше угловых границ общего типа в кристаллах [1,2]. В этих слоях средняя энергия связи на атом ниже, чем в объеме зерна. Поэтому они являются областями локализации скольжения под действием приложенного внешнего напряжения.

Границы общего типа в поликристаллах обладают аморфизованной (лишенной квазипериодического порядка) структурой. Поэтому коэффициент сопротивления зернограничному скольжению в поликристаллах сравним с тем, что обнаруживается в поликластерных стеклах. При сравнительно низком пороге подвижности дислокаций в объеме зерна и при напряжениях, превышающих этот порог, зернограничное скольжение

в поликристалле не оказывает существенного влияния на пластическую деформацию. Однако в нанокристаллических материалах с высокой плотностью границ сопротивление дислокационному течению может превышать сопротивление зернограничному скольжению. В этом случае роль последнего становится определяющей.

Вопрос о величине коэффициента сопротивления скольжению в граничном слое и о вкладе этого механизма в пластическую деформацию поликристалла остается дискутируемым. В обзоре [3] рассмотрены различные модели граничного скольжения и отмечено, что предложенных модельных представлений недостаточно для непротиворечивой интерпретации экспериментальных данных. В настоящей работе предложен подход к решению этой проблемы. Он основан на учете специфики структурного беспорядка слоя скольжения и является альтернативным по отношению к теориям, обсуждаемым в работе [3].

В области высоких температур при низких напряжениях скольжение в неупорядоченном слое представляет собой диффузионно-контролируемую ползучесть, скорость которой пропорциональна величине внешнего сдвигового напряжения σ_e . При понижении температуры и/или увеличении σ_e существенными становятся перемещения атомов под действием сдвигового напряжения. При этом наиболее податливы атомы, для которых пороговые напряжения, требуемые для неупругого перемещения атома, являются низкими. Вследствие перемещения таких атомов происходит концентрация напряжения на узлах с более высоким пороговым напряжением, в результате чего облегчается процесс переползания в этих узлах. При дальнейшем увеличении σ_e возвратные термоактивированные перескоки атомов становятся маловероятными и устанавливается стационарное скольжение с некоторой нелинейной зависимостью скорости скольжения от σ_e . Поскольку дислокационное скольжение в неупорядоченном слое невозможно, средняя скорость скольжения в нем является некоторым функционалом от функции распределения пороговых напряжений. В ранее опубликованных работах [4–6] получены уравнения скольжения в неупорядоченном слое, которые справедливы в области высоких напряжений и низких температур. Получены точные решения этих уравнений при произвольной функции распределения пороговых напряжений в узлах. Однако эти решения не применимы для описания диффузионной ползучести, которая имеет место при высоких температурах и низких сдвиговых напряжениях.

Вывод и решение уравнений для скольжения в неупорядоченном слое, которые включают описание как диффузионной ползучести, так и скольжения при повышенных сдвиговых напряжениях в неупорядоченном слое, составляет содержание настоящей работы. Особый интерес представляет вопрос о том, при каких напряжениях (при какой скорости пластической деформации) становится существенной нелинейность зависимости $\dot{\epsilon}$ от σ_e , каков характер этой нелинейности и какова ее зависимость от температуры и структурного состояния неупорядоченного слоя. Решение этой задачи, в частности, позволяет установить границы области применимости теории диффузионно-вязкого течения поликристалла [7–10] путем вычисления коэффициента сопротивления зернограничному скольжению и его сравнения с величиной диффузионной вязкости. Важность роли зернограничного скольжения в диффузионно-вязком течении впервые установлена И.М. Лифшицем [7]. Он использовал соотношение Стокса-Эйнштейна для определения вязкости граничного слоя, т.е. рассмотрел случай диффузионной ползучести, оставляя в стороне вопрос об изменении моды скольжения при повышении приложенного напряжения.

Макроскопически однородная пластическая деформация нанокристаллов и стекол наблюдается в сравнительно узком температурном интервале, $T > 0,85T_m$ для поликристаллов и $T > 0,95T_g$ для стекол (T_m и T_g — температура кристаллизации и температура стеклования жидкости соответственно). Мотт построил модель граничного скольжения в поликристалле [11], в которой близость температуры к T_m , учтена в явном виде. А именно, он положил, что при достижении температуры плавления сопротивление скольжению совпадает с таковым в жидком слое. Мы включили в рассмотрение подобную модификацию теории скольжения в граничном слое стекла.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 формулируется модель однородного скольжения в неупорядоченном атомном слое, производится обобщение основных уравнений на случай малых напряжений и высоких температур, находится общее решение уравнений для скорости скольжения в атомарном слое с произвольным распределением пороговых сдвиговых напряжений. Затем устанавливается связь микроскопических параметров теории с макроскопическими свойствами металлического стекла в модели межзеренного скольжения Мотта. Для демонстрации применимости развитого подхода проводится сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными по деформации объемного металлического стекла. Обсуждение результатов и выводы представлены в разделах 3 и 4.

2. Модель однородного скольжения в неупорядоченном атомном слое

2.1. Основные уравнения

Рассмотрим плоский неупорядоченный слой атомов, находящийся между соседними зёрнами. Под действием внешнего напряжения σ_e и термической активации участки этого слоя претерпевают неупругие сдвиговые перемещения. Такими участками могут быть либо отдельные атомные кластеры, совершающие единичные скачки, либо связанные граничные островки, включающие десятки атомов, и совершающие кооперативные перемещения. Будем называть такие участки элементарными, а их перемещение — элементарным актом деформации. Обычно в феноменологических моделях вводят эффективные значения параметров, характеризующие перестраиваемый участок, — его размер, активационный объем, активационную энергию, частоту упругих колебаний [11–15], неявно предполагая, что детали микроскопического строения слоя не существенны. При этом зачастую достигается разумная интерпретация экспериментальных результатов. Между тем потенциальный рельеф в неупорядоченном слое случаен, средняя энергия связи на атом меньше, чем в объеме зерен, а величина ее дисперсии велика. Радиус корреляции во взаимном расположении атомов аморф-

ного слоя не превышает радиуса действия межатомных сил, т.е. сравнима с размерами атомов. Очевидно, значения упомянутых эффективных значений параметров перестраиваемых участков являются некоторыми функционалами от функций распределения микроскопических параметров. Поэтому является востребованной теоретическая модель, позволяющая установить взаимосвязь случайных микроскопических параметров неупорядоченного слоя, в первую очередь случайного распределения пороговых сдвиговых напряжений, и макроскопических (эффективных) характеристик граничного скольжения. В частности, такая модель открывает возможность количественного учета контролируемых структурных и композиционных изменений слоя скольжения.

Важной особенностью микроскопически неоднородного скольжения является то, что сдвиг некоторого участка слоя приводит к перераспределению внутренних напряжений. Происходит релаксация (разгрузка) испытавших сдвиг участков и концентрация напряжений на упруго деформированных областях. В случае плотной перемежаемости участков разной прочности напряжение на недеформированных участках можно оценить выражением [4,5,16–18]

$$\sigma_i(t) = \frac{\sigma_e}{1 - \Delta(t)}, \quad (1)$$

где $\Delta(t)$ — доля неупруго деформированных элементарных участков слоя в момент времени t .

Скорость скольжения в слое определяется средней частотой неупругих перемещений под действием внешнего напряжения

$$v_{sl} = \frac{a\Delta(\tau_{sl})}{\tau_{sl}}, \quad (2)$$

здесь τ_{sl} — среднее время релаксации всех участков деформируемого слоя, a — межатомное расстояние. В работах [4,5,16–18] рассматривалось достаточно большое напряжение σ_e , когда процессами обратных перемещений можно пренебречь. В этом случае время τ_{sl} определяется из соотношения $\Delta(\tau_{sl}) = 1$.

При малых напряжениях и высоких температурах возникает термоактивируемый направленный поток элементарных участков деформации, по природе близкий к диффузионному процессу ползучести. Понимая, что описание таких процессов требует рассмотрения поведения ансамбля частиц в многоямном потенциале, мы простоты ради ограничимся рассмотрением двухъямным потенциалом, схематически изображенного на рис. 1.

В отличие от использованного в [4,5,16–18] подхода, здесь мы рассматриваем два независимых ансамбля частиц (структурных элементов), первый из которых под действием термической активации и внешнего напряжения совершает переход $1 \rightarrow 2$, а второй — об-

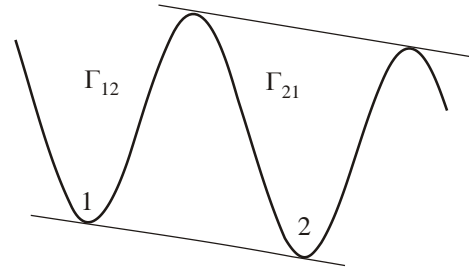


Рис. 1. Эффективный двухъямный потенциал, характеризующий элементарные неупругие перестройки. Средний наклон потенциала пропорционален приложенному внешнему напряжению.

ратный переход $2 \rightarrow 1$. В отсутствие внешнего напряжения суммарный поток, очевидно, равен нулю, а при большом напряжении вклад второго ансамбля в полный поток оказывается пренебрежимо малым. Таким образом, эта трактовка процесса граничного скольжения позволяет распространить модель [4,5,16–18] в область режима ползучести.

В рассматриваемой модели временная зависимость вероятности элементарных неупругих перестроек (см. Приложение) имеет вид

$$P(t) = \text{th}(\alpha \sigma_e) \left[1 - \exp\left(-\int_0^t 2\Gamma \text{ch}(\alpha \sigma_i) d\tau\right) \right], \quad (3)$$

$$\alpha = v_a/2k_B T,$$

здесь $\Gamma = \nu_0 \exp(-E_a/kT)$ — частота локальных перестроек, ν_0 — некоторая характерная частота колебаний, E_a — активационная энергия перехода в отсутствие внешнего напряжения, v_a — активационный объем элементарного перехода, T — температура, k_B — постоянная Больцмана.

Наряду с активационной энергией E_a удобно ввести локальное пороговое напряжение

$$\sigma_c = 2E_a/v_a, \quad (4)$$

такое, что когда внешнее напряжение превышает его, $\sigma_i > \sigma_c$, переход происходит без термической активации за время порядка $1/\nu_0$. Физический смысл параметра σ_c соответствует локальной сдвиговой прочности [16]. Поверхность раздела, будь-то межзеренная граница в кристалле или межкластерная граница в поликластерном аморфном теле, характеризуется широким спектром локальных пороговых сдвиговых напряжений. Обозначим функцию распределения этих напряжений $g(\sigma_c)$. Интегральная доля неупруго деформированных участков $\Delta(t)$ выражается через вероятность локальных неупругих перестроек:

$$\Delta(t) = \int_0^\infty P(t)g(\sigma)d\sigma. \quad (5)$$

Подставляя соотношения (1) и (3) в (5), запишем величину $\Delta(t)$ в явном виде

$$\Delta(t) = \text{th}(\alpha\sigma_e) \left[1 - \int_0^\infty \exp\left(-\int_0^t \Omega(\sigma, \tau) d\tau\right) g(\sigma) d\sigma \right], \quad (6)$$

$$\Omega(\sigma, t) = 2\Gamma(\sigma) \text{ch}(\alpha\sigma_i^*(t)), \quad \Gamma(\sigma) = \nu_0 \exp(-\alpha\sigma). \quad (7)$$

Здесь напряжение $\sigma_i^*(t)$ определено соотношением, аналогичным (1):

$$\sigma_i^*(t) = \frac{\sigma_e}{1 - \Delta^*(t)}, \quad (8)$$

в котором величина $\Delta^*(t)$ означает долю *релаксированных* участков. Соотношение (8) дает концентрацию напряжения на *нерелаксированных* областях, в отличие от (1), которое отражает концентрацию напряжения на *непереместившихся* участках слоя деформации. В пределе больших напряжений, когда $\alpha\sigma_e > 1$, величины $\Delta(t)$ и $\Delta^*(t)$ совпадают, поскольку обратные переходы структурных элементов отсутствуют. При малых напряжениях некоторые участки малой прочности быстро релаксируют за время порядка $t_r \sim 1/\Gamma(\sigma)$, давая вклад в долю неупруго деформированных участков (6). Реализация сценариев, соответствующих представлениям (1) или (8), зависит от геометрических особенностей распределения непрочных участков деформационного слоя. Так, например, протекание по непрочным участкам ведет к сценарию (8).

Естественно предположить, что концентрация напряжения происходит именно на нерелаксированных участках. Количественно величина $\Delta^*(t)$ определяется выражением в квадратных скобках уравнения (6). Из уравнения (6) непосредственно следует связь долей релаксированных и переместившихся участков:

$$\Delta^*(t) = \text{ch}(\alpha\sigma_e)\Delta(t). \quad (9)$$

Из этого соотношения следует, что в пределе больших напряжений и/или низких температур, когда $\alpha\sigma_e > 1$, интегральное уравнение (6) совпадает с полученным в [4,5], где приведен метод его решения. Соответственно, анализ низкотемпературной прочности в неупорядоченном деформационном слое, описанный в [4,5], также применим и для обобщенного уравнения (6).

2.2. Термически активируемое скольжение в режиме ползучести

Из уравнения (6) видно, что при малых напряжениях, когда $\alpha\sigma_e < 1$, предельное значение величины $\Delta(t)$ при $t \rightarrow \infty$ составляет $\text{th}(\alpha\sigma_e)$ и оказывается меньше 1, поэтому определение времени элементарного скольжения τ_{sl} из уравнения $\Delta(\tau_{sl}) = 1$ оказывается некорректным. Покажем, как следует, определить время τ_{sl} в режиме ползучести. Для этого сперва рассмотрим

деформационный слой, в котором все барьеры одинаковы, т.е. функция распределения пороговых напряжений есть дельта-функция, $g(\sigma) = \delta(\sigma - \sigma_0)$. В этом случае скорость деформации в наших обозначениях имеет следующий вид, см., например, [11],

$$\dot{\epsilon}_0 = \Gamma_0 \text{sh}(\alpha\sigma_e). \quad (10)$$

Чтобы уравнения (2) и (6) давали правильный результат (10), в этих уравнениях надо положить $\tau_{sl} = t \approx 1/(\Gamma_0 \text{ch}(\alpha\sigma_e))$. При этом второе слагаемое в квадратных скобках правой части (6) приблизительно равно e^{-2} .

Если неупорядоченный слой характеризуется некоторым распределением пороговых напряжений $g(\sigma)$, то частота переходов $\Gamma(\sigma)$ в соответствии с (7) также является случайной величиной. Скорость диффузии в случайной одномерной структуре определяется эффективной частотой $\tilde{\Gamma} = \langle \Gamma^{-1} \rangle^{-1}$, где угловые скобки означают усреднение по всем частотам переходов, см., например, [19–21]. В этом случае можно ожидать, что скорость ползучести принимает вид

$$\dot{\epsilon}_0 \sim \langle 1/\Gamma(\sigma) \rangle^{-1} \text{sh}(\alpha\sigma_e). \quad (11)$$

Здесь и далее $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по всем пороговым напряжениям, имеющим распределение $g(\sigma)$, а именно

$$\langle A(\sigma) \rangle = \int_0^\infty A(\sigma) g(\sigma) d\sigma. \quad (12)$$

Сравнивая (6), (10) и (11), находим, что время элементарного скольжения при ползучести близко к

$$\tilde{\tau}_{sl}^0 = \langle 1/\Gamma(\sigma) \rangle. \quad (13)$$

Сравнивая (11) с (6), можно заметить, что второе слагаемое в квадратных скобках правой части (6) находится, как правило, в пределах, $e^{-2} - e^{-5}$, в зависимости от распределения частот $\Gamma(\sigma)$.

2.3. Общее решение уравнений для скорости скольжения

Опишем конструктивную процедуру решения уравнений (6)–(8). Для этого введем обозначение для нерелаксированной доли участков деформационного слоя

$$Z(t) = 1 - \Delta^*(t). \quad (14)$$

Интегральное уравнение для $Z(t)$ следует из (6)–(8):

$$Z(t) = \left\langle \exp\left(-2\Gamma(\sigma) \int_0^t \text{ch}(\alpha\sigma_e/Z(\tau)) d\tau\right) \right\rangle, \quad (15)$$

где $\Gamma(\sigma) = \nu_0 \exp(-\alpha\sigma)$.

В режиме ползучести, когда $\sigma_e \rightarrow 0$, это уравнение превращается в равенство $Z_0(t) = \langle \exp(-2\Gamma(\sigma)t) \rangle$. Отсюда видно, что величина $Z_0(t)$ есть убывающая функция времени, которая в момент времени (13) достигает значения

$$\tilde{Z}_0 = \langle \exp(-2\Gamma(\sigma)\langle 1/\Gamma(\sigma) \rangle) \rangle. \quad (16)$$

При произвольных напряжениях σ_e время элементарного скольжения τ_{sl} определим уравнением

$$Z(\tau_{sl}) = \tilde{Z}_0, \quad (17)$$

где $Z(t)$ определено уравнением (15). Уравнение (17) справедливо при малых напряжениях, когда $\alpha\sigma_e \ll 1$. Это непосредственно следует из (13) и (16). Как показано в работе [5], уравнение (17) также является асимптотически точным при больших напряжениях, $\alpha\sigma_e \gg 1$. Можно ожидать, что и в промежуточной области напряжений, $\alpha\sigma_e \sim 1$, определение (17) является хорошим приближением.

Для решения уравнений (15)–(17) приведем уравнение (15) к параметрическому виду

$$Z(Y) = \langle \exp(-Y \exp(-\alpha\sigma)) \rangle, \quad (18)$$

$$Y(t) = 2\nu_0 \int_0^t \text{ch}(\alpha\sigma_e/Z(Y)) dt. \quad (19)$$

Величина параметра Y изменяется от 0 до Y_0 , где Y_0 определяется из уравнения $Z(Y_0) = \tilde{Z}_0$. Дифференцируя $Y(t)$ по времени, получаем $dY/dt = 2\nu_0 \text{ch}(\alpha\sigma_e/Z(Y))$, что приводит к следующему соотношению:

$$\frac{dY}{2 \text{ch}(\alpha\sigma_e/Z(Y))} = \nu_0 dt. \quad (20)$$

Интегрируя уравнение (20), находим время элементарного скольжения на межатомное расстояние

$$\tau_{sl} = \int_0^{Y_0} \frac{dY}{2\nu_0 \text{ch}(\alpha\sigma_e/Z(Y))}. \quad (21)$$

Напомним, что функционал $Z(Y)$ определяется соотношением (18).

Вычисление интегралов (18) и (21) часто упрощается после замены переменных $Y = \exp(\alpha x)$. Тогда выражение для элементарного времени скольжения приобретает вид

$$\tau_{sl} = \int_{-\infty}^{x_0} \frac{\alpha \exp(\alpha x) dx}{2\nu_0 \text{ch}(\alpha\sigma_e/Z(x))}, \quad (22)$$

где

$$Z(x) = \langle \exp(-\exp(\alpha(x-\sigma))) \rangle, \quad Z(x_0) = \tilde{Z}_0. \quad (23)$$

Для удобства представим скорость скольжения (2) с учетом (6) в явном виде

$$v_{sl} = a \text{th}(\alpha\sigma_e)/\tau_{sl}. \quad (24)$$

Уравнения (22)–(24) дают аналитическое решение проблемы термоактивируемого скольжения в неупорядоченном деформационном слое.

2.4. Модель скольжения Мотта

Чтобы связать микроскопические величины рассматриваемой теории с макроскопическими свойствами реального материала, воспользуемся известной моделью межзеренного скольжения Мотта [11]. Мотт предположил, что межзеренная граница состоит из участков хорошего/прочного сопряжения, разделенных участками плохого/непрочного сопряжения. Элементарный процесс скольжения включает флуктуационное разупорядочение/плавление некоторого островка хорошего сопряжения зерен, в результате одно из этих зерен получает возможность сдвинуться относительно второго зерна под действием внешнего напряжения. Необходимая для этого активационная энергия ΔE оценивается величиной nL , здесь L — теплота плавления на атом, n — число атомов в рассматриваемом островке. При низкой температуре свободная энергия флуктуации ΔF равна величине энтальпии ΔE , в то время как в точке плавления T_m она должна обращаться в нуль. Учитывая эти соображения, Мотт использовал линейную температурную зависимость свободной энергии скольжения при приближении к температуре плавления

$$\Delta F_i = nL(1 - T/T_m). \quad (25)$$

Например, для алюминия теплота плавления составляет $L_{Al} = 0,11$ эВ/атом, а эффективное число атомов n_{Al} в элементарном деформационном участке, по оценке Мотта, должно быть около 14.

Сопоставим выражение для свободной энергии (25) с термодинамическим соотношением $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$, где E — энтальпия и S — энтропия. В точке плавления изменение свободной энергии обращается в ноль, $\Delta E(T_m) - T_m\Delta S(T_m) = 0$. Величина $\Delta S_m = \Delta E(T_m)/T_m$ называется энтропией плавления. Для большинства чистых металлов величина энтропии плавления в расчете на один атом L/T_m составляет около $1,15k_B$. Заметим, что хотя температуры плавления, например вольфрама и натрия, отличаются почти в 10 раз, их энтропии плавления оказываются весьма близки, соответственно $1,14k_B$ для W и $0,84k_B$ для Na. Полная энтропия образования деформационного островка $\Delta S_i = nL/T_m$ в соответствии с приведенными выше оценками составляет около $19k_B$ для алюминия.

В каждом отдельном деформационном островке локальные величины n , L и T_m определяются структур-

ным состоянием самого островка и его окружения. Но поскольку Мотт не учитывал распределение энергий локальных сдвиговых неупругих деформаций, то величины в (25) следует рассматривать как эффективные.

В нашей теории эффективная активационная энтальпия неупругих перестроек в слое скольжения зависит от распределения пороговых напряжений $g(\sigma)$. Чтобы соотнести ее с приближением Мотта, необходимо установить, каким образом это распределение меняется при приближении к температуре плавления и каково влияние разброса пороговых напряжений на эффективную активационную энтальпию. Для этого заметим, что, как следует из рассмотрений Френкеля [22] и Борна и Хуанга [23], локальное пороговое напряжение пропорционально локальному модулю сдвига. С повышением температуры локальные модули сдвига уменьшаются, поэтому можно принять, что с ростом температуры пороговые напряжения убывают по линейному закону. Так будет учтена зависимость распределения $g(\sigma)$ от температуры. Однако поскольку в области высоких температур, согласно приведенным выше оценкам, основной вклад в температурную зависимость свободной энергии островка вносит энтропийное слагаемое $T\Delta S$, температурная зависимость распределения $g(\sigma)$ в области высоких температур не играет особой роли.

2.5. Применение модели к анализу скорости деформации объемного металлического стекла

В работе [24] выполнено детальное экспериментальное исследование деформационного поведения объемного металлического стекла $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vitrelou 1) в широком интервале скоростей деформации и температур. Рисунок 2 показывает зависимость напряжения от скорости деформации этого материала при температурах вблизи температуры стеклования: $0,95T_g < T < 1,1T_g$. Установившееся напряжение деформации изменяется более чем на 2 порядка, а скорость деформации — почти на 5 порядков.

Обратим внимание на то, что область нелинейной деформации наблюдается при сдвиговых напряжениях выше ~ 100 МПа, что составляет около 0,003 от модуля сдвига $\mu = 34$ ГПа. Как и следовало ожидать, с понижением температуры нелинейное поведение начинает проявляться при более низких напряжениях.

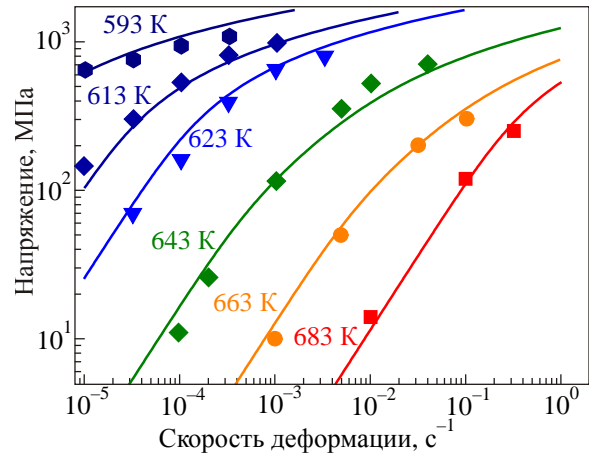


Рис. 2. Зависимости установившегося сдвигового напряжения от скорости деформации при различных температурах. Экспериментальные данные из работы [24] показаны символами. Сплошные линии получены из решения уравнений (22), (23) и (26) (см. в тексте).

Для количественного сравнения экспериментальных данных воспользуемся термическими свойствами Vitrelou 1 и составляющих его химических элементов [25].

Температура стеклования T_g этого сплава равна 623 К. Температура плавления сплава T_m взята из работы [24], а теплота плавления вычислена как среднее арифметическое, взвешенное от поэлементных значений L , см. табл. 1.

Для оценки скорости деформации мы предположили существование зернистой структуры металлического стекла (структурных неоднородностей) характерного масштаба d . Если бы высокотемпературная ползучесть стекла определялась объемной диффузией, то имела бы место ползучесть Херринга—Набарро [8,9] со скоростью $\dot{\epsilon}_{HN} \sim (a/d)^2$, где a — межатомное расстояние. Если же доминирует зернограничная диффузия, то имеет место ползучесть Кобле [10] со скоростью $\dot{\epsilon}_C \sim (a/d)^3$. При этом сопротивление скольжению вносит в вязкость стекла линейный по a/d вклад [7]. Если предположить, что основной вклад в высокотемпературную ползучесть вносит межзеренное (межкластерное) скольжение, то

$$\dot{\epsilon}_{sl} = \frac{a}{d} \frac{th(\alpha\sigma_e)}{\tau_{sl}}. \tag{26}$$

Таблица 1. Термические свойства элементов [25] объемного металлического стекла $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$.

	Теплота плавления L , кДж/моль	Температура плавления T_m , К	L/T_m (k_B)
Cu	13,1	1357,8	1,16
Ni	17,2	1728,0	1,20
Ti	18,7	1941,0	1,16
Zr	21	2128,0	1,19
Be	7,95	1560,0	0,61
Сплав	16,38	993	1,98

Вычисление скорости ползучести произведено нами следующим образом. Функция распределения пороговых сдвиговых напряжений $g(\sigma)$ была выбрана гауссовой со средними значениями пороговых напряжений, соответствующими эффективным в модели Мотта для этого сплава: $\bar{\sigma}_0 = \bar{L}/\Omega_a$, где $\Omega_a = 16,4\text{\AA}^3$ — средний атомный объем сплава. Дисперсия величин σ_c была выбрана сравнительно малой. Другие использованные параметры составляли: эффективное число атомов в элементарном акте деформации $\tilde{n} = 14$, как и в оценках Мотта для чистого алюминия; активационный объем элементарной деформации $v_a = \tilde{n}\Omega_a$; частота колебаний атомов (попыток перехода) $\nu_0 = 10^{13}\text{ c}^{-1}$; характерный масштаб зерен $d/a = 50$.

Таким образом, подгоночными параметрами являются только параметр кооперативности \tilde{n} и эффективный размер зерна d .

Результаты расчета, полученные из решения уравнений (22), (23) и (26) с учетом выбранных параметров, показаны на рис. 2 сплошными линиями. Хорошее согласие вычисленной скорости ползучести с результатами измерений в сравнительно широкой области значений скорости деформации и температуры указывает на то, что высокотемпературная ползучесть стекла контролируется сопротивлением граничному скольжению, а не диффузионной вязкостью Кобле или Херринга–Набарро. Этот вывод справедлив, если релаксация нормальных напряжений в слое скольжения происходит вследствие бездиффузионной перестройки его структуры.

3. Обсуждение

Деформация в режиме ползучести характеризуется линейной зависимостью скорости деформации от приложенного напряжения,

$$\sigma_e = \eta \dot{\epsilon}. \quad (27)$$

где η — коэффициент вязкости, который для Ньютоновой жидкости является постоянной величиной, зависящей от температуры, давления и структурного состояния материала.

С увеличением скорости деформации коэффициент вязкости η начинает зависеть от скорости деформации. Параметр чувствительности к скорости деформации,

$$m_{\text{srs}} = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}, \quad (28)$$

определяет меру чувствительности к скорости деформации. Этот параметр равен 1 для идеального Ньютонового течения и становится меньше 1 в режиме нелинейной зависимости скорости деформации $\dot{\epsilon}$ от внешнего напряжения σ .

Параметр m_{srs} непосредственно связан с величиной активационного объема течения [26]

$$V_{ac} = T \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma}. \quad (29)$$

Из (27)–(29) непосредственно следует

$$m_{\text{srs}} = \frac{T}{\sigma V_{ac}} = \frac{T}{\eta \dot{\epsilon} V_{ac}}. \quad (30)$$

На рис. 3 представлена вычисленная зависимость параметра чувствительности к скорости деформации m_{srs} для рассматриваемого металлического стекла Vitreloy 1. Данные взяты из ранее вычисленных зависимостей $\sigma_e(\dot{\epsilon})$ для этого сплава, представленных на рис. 2.

Пластическая деформация нанокристаллов существенно зависит от размера зерен d_G . При больших размерах зерен $d_G > d_G^c \sim 15\text{ нм}$ предел текучести, σ_{02} , равняется порогу подвижности дислокаций, который зависит от d_G в соответствии с соотношением Холла–Петча, $\sigma_{02}(d_G) = \sigma_{02}^\infty + k_0/\sqrt{d_G}$ (σ_{02}^∞ предел текучести крупных зерен, при $d_G \gg d_G^c$). Однако при $d_G < d_G^c$ напряжение течения становится пропорциональным d_G [27,28], что свидетельствует о подавлении дислокационной пластичности. Ожидаемо, что при малых d_G и высокой плотности границ пластическая деформация контролируется зернограничным скольжением вращающихся зерен [5,27,28]. В этом случае размягчение и реструктуризация границ уменьшает внутреннее сопротивление зернограничной ползучести.

В нанокристаллах при определенных условиях однородная пластическая деформация становится неустойчивой и переходит в неоднородную путем образования полос сдвига. В работе [29] неоднородная пластическая деформация обнаружена в нанокристаллах Ni–W со средним размером зерен $\sim 15\text{ нм}$ и меньше. В работе [30] установлено, что зерна в полосе сдвига, образовавшейся в нанокристаллическом титане со средним размером

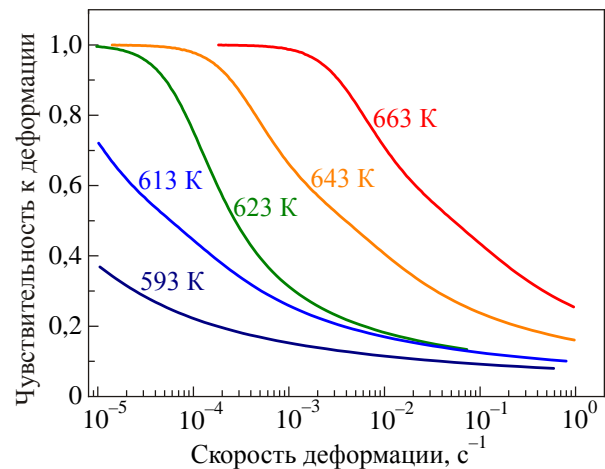


Рис. 3. Зависимости параметра чувствительности и скорости деформации от температуры для металлического стекла Vitreloy 1.

зерна ~ 40 нм, дробятся, пока не достигают размера, сравнимого с d_G^c , и в дальнейшем ведут себя как твердые недеформируемые частички, испытывающие трансляционные и вращательные перемещения в процессе течения. Таким образом, механизм течения в полосе сдвига нанокристалла вполне аналогичен течению поликластерного металлического стекла, описанного в разд. 2.5.

4. Заключение

— Описана модель однородного скольжения в неупорядоченном атомном слое. Получены основные уравнения, применимые как для низкотемпературного скольжения, так и для высокотемпературной ползучести.

— Найдено общее решение для скорости скольжения в форме функционала от функции распределения пороговых сдвиговых напряжений в деформируемом слое.

— Модель Мота межзеренного скольжения использована для определения микроскопических параметров рассматриваемой теории.

— Сравнение вычисленной скорости деформации объемного металлического стекла с результатами измерений указывает на то, что высокотемпературная ползучесть стекла контролируется сопротивлением граничному скольжению.

Приложение

Пусть имеется ансамбль атомов первоначально занимающих узлы (положения) 1 такие, что узлы 2 свободны (рис. 1). Будем называть этот ансамбль типа 1. Также имеется ансамбль атомов первоначально занимающих узлы 2 такие, что узлы 1 свободны — ансамбль 2.

Обозначим $P_1(t)$ долю атомов из ансамбля 1, переместившихся к моменту времени t в узел типа 2. Соответственно $P_2(t)$ есть доля атомов из ансамбля 2, переместившихся в узел типа 1. В начальный момент времени полагаем $P_1(0) = P_2(0) = 0$. Доля атомов ансамбля 1, пребывающих в узле 1, равная $(1 - P_1)$ описывается уравнением распада: $\frac{d}{dt}(1 - P_1) = -\Gamma_{12}(1 - P_1)$, где

Γ_{12} — частота переходов атома из узла 1 в узел 2. С учетом атомов ансамбля 2, оказавшихся в узлах типа 1 к моменту времени t , уравнение для вероятности P_1 записываем в виде

$$\frac{dP_1}{dt} = \Gamma_{12}(1 - P_1 + P_2). \quad (\text{П.1})$$

Аналогично для вероятности P_2 имеем

$$\frac{dP_2}{dt} = \Gamma_{21}(1 - P_2 + P_1), \quad (\text{П.2})$$

здесь Γ_{21} — частота переходов атома из узла типа 2 в узел 1.

Вычитая (П.2) из (П.1) получаем уравнение для суммарной доли переместившихся вправо атомов

$$\frac{d(P_1 - P_2)}{dt} = (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) - (\Gamma_{12} + \Gamma_{21})(P_1 - P_2). \quad (\text{П.3})$$

Введя обозначение $P = P_1 - P_2$, запишем решение этого уравнения в виде

$$P(t) = \frac{\Gamma_{12} - \Gamma_{21}}{\Gamma_{12} + \Gamma_{21}} \left[1 - \exp\left(-\int_0^t (\Gamma_{12} + \Gamma_{21}) d\tau\right) \right]. \quad (\text{П.4})$$

Температурные зависимости частот переходов предполагаются аррениусовскими, $\Gamma \sim \exp(-E/kT)$, где T — температура, k — постоянная Больцмана. Для определенности будем считать, что в отсутствие внешнего напряжения частоты Γ_{12} и Γ_{21} равны некоторому $\Gamma_0 = \nu_0 \exp(-E_a/kT)$, где ν_0 — частота колебаний атомов, E_a — активационная энергия переходов. При наличии напряжения σ активационная энергия переходов изменяется на величину $v_a\sigma/2$, где v_a — активационный объем перехода:

$$\begin{aligned} E_{12} &= E_0 - v_a\sigma/2, \\ E_{21} &= E_0 + v_a\sigma/2. \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

С учетом (П.5) соотношение (П.4) приобретает вид

$$P(t) = \text{th}(\alpha\sigma) \left[1 - \exp\left(-\int_0^t 2\Gamma_0 \text{ch}(\alpha\sigma) d\tau\right) \right], \quad (\text{П.6})$$

здесь $\alpha = v_a/2kT$.

1. A.S. Bakai, V.V. Kulko, I.M. Mikhailovskij, V.B. Rabukhin, and O.A. Velikodnaya, *J. Non-Cryst. Solids* **182**, 315 (1995).
2. U. Geyer, U. Hüsen, and H. Kopf, *J. Appl. Phys.* **83**, 3065 (1998).
3. F.R.N. Nabarro, *Metallurgical and Materials Transactions A* **33**, 213 (2002).
4. N.P. Lazarev and A.S. Bakai, *Intern. J. Mater. Research* **102**, 1147 (2011).
5. N.P. Lazarev and A.S. Bakai, *J. Mechanical Behavior Mater.* **22**, 119 (2013).
6. A.S. Bakai, H. Hermann, and N.P. Lazarev, *Philos. Mag. A* **82**, 1531 (2002).
7. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **446** 1349 (1963).
8. F.R.N. Nabarro, in: *Report of a Conference on Strength of Solids*, The Physical Society, London, U.K. (1948), p. 75.
9. C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21**, 437 (1950).
10. R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* **34**, 1679 (1963).
11. N.F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London* **60**, 391 (1948).
12. C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, and U. Ramamurty, *Acta Mater* **55**, 4067 (2007).
13. A.S. Argon, *Acta Metallurgica* **27**, 47 (1979).
14. A.S. Argon, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 945 (1982).
15. A.S. Argon and L.T. Shi, *Acta Metallurgica* **31**, 499 (1983).

16. A.C. Bakai, *Поликластерные аморфные тела*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
17. A.S. Bakai, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **158**, 201 (1988).
18. A.S. Bakai, *The Polycluster Concept of Amorphous Solids*, in: *Glassy Metals III*, H. Beck and H.-J. Guntherodt (eds.), Springer, Heidelberg (1994).
19. J.W. Haus and K. Kehr, *Phys. Rep.* **150**, 263 (1987).
20. N.P. Lazarev and M.P. Fateev, *Sov. Phys. Solid State* **33**, 297 (1991).
21. N.P. Lazarev and M.P. Fateev, *Theor. Math. Phys.* **89**, 1342 (1991).
22. J. Frenkel, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **37**, 572 (1926).
23. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press: Oxford (1962).
24. J. Lu, G. Ravichandran, and W.L. Johnson, *Acta Mater.* **51**, 3429 (2003).
25. <http://www.periodictable.com>.
26. N.P. Lazarev, A.S. Bakai, and C. Abromeit, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3332 (2007).
27. C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, and S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (2007).
28. D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A. Mukherjee, and H. Gleiter, *Acta Materialia* **53**, 1 (2005).
29. A. Khalajhedayatia and T.J. Rupert, *Acta Materialia* **65** 326 (2014).
30. N. Wanderka, S. Bakai, D. Abou-Ras, N. Schäfer, and O. Bakai, *Mater. Lett.* **191**, 30 (2017).

To the low temperature sliding at grain boundary

A.S. Bakai and N.P. Lazarev

The equations of sliding in a disordered atomic layer, describing both diffusion creep and low-temperature high-speed sliding are obtained. An exact solution is found for the velocity of sliding in the form of a functional from the distribution function of the threshold shear stresses at the deformed layer. The connection between the microscopic parameters of the theory and the macroscopic properties of metallic glass is established within the framework of the Mott grain boundary sliding model. The calculated rate of deformation of bulk metallic glass is compared with known experimental data.

PACS: 62.20.F– Deformation and plasticity;
62.25.–g Mechanical properties of nanoscale systems;
 64.70.pe Metallic glasses.

Keywords: yield strength, creep, grain boundaries, metallic glasses.