

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911:539.89

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

© 2020 г. Л. С. Васильев^{а, *}, И. Л. Ломаев^б, С. Л. Ломаев^а

^аУдмФИЦ УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

^бИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: VasilyevLS@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 13.06.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Обсуждаются особенности теории деформационных взаимодействий в поликристаллических сплавах. Показано, что в рамках континуального приближения эти взаимодействия полностью определяются дилатационными составляющими упругих и неупругих деформационных полей, создаваемых системами межкусталлитных границ и системой примесных атомов сплава. Приведены формулы и даны оценки различных типов деформационных взаимодействий. Обсуждаются проблемы влияния границ на параметры решетки сплава, концентрационного расширения решетки неоднородных сплавов и взаимодействия межкусталлитных границ.

Ключевые слова: поликристаллические сплавы, деформационные взаимодействия, межкусталлитные границы, избыточный объем, концентрационное расширение решетки, влияние границ на параметры решетки, взаимодействие межкусталлитных границ

DOI: 10.31857/S0015323020110091

ВВЕДЕНИЕ

Деформационные взаимодействия между структурными элементами сплавов существенно влияют на их поведение при многих физико-химических и термомеханических воздействиях [1–5]. Теория этих взаимодействий для химически однородных монокристаллических сплавов достаточно давно и глубоко разрабатывалась различными авторами (см. обзоры [1–4]).

Поликристаллические сплавы имеют структурные особенности, которые в значительной мере усложняют общую картину взаимодействий в материалах.

К важнейшим из них следует отнести наличие у поликристаллов поля распределения плотности избыточного объема, возникающего из-за присутствия межкусталлитных границ. Избыточный объем существенно меняет распределение атомно-ионной плотности, которая, в свою очередь, полностью определяет все свойства электрон-фононной подсистемы сплава, влияющие на основные каналы межчастичных взаимодействий [5–8].

Дополнительно к этому, межкусталлитные границы всегда вызывают локальные сегрегации атомов примеси [6], делающие сплав химически неоднородным. Это означает, что при определении физических параметров, характеризующих

деформационные свойства поликристаллических сплавов, могут потребоваться определенные уточнения. К примеру, коэффициенты концентрационного примесного и вакансионного расширения кристаллической решетки неоднородного сплава могут начать зависеть от координат, а не быть постоянным для всех точек объема, как в однородном сплаве.

Не менее актуально исследование деформационных взаимодействий в поликристаллах в связи с их влиянием на структуру межкусталлитных сегрегаций [9] и ряд других поверхностных явлений, определяющих кинетику фазовых превращений с участием границ зерен [10].

Цель работы состоит в теоретическом исследовании зависимости деформационных взаимодействий от распределения плотности избыточного объема в рамках микроскопической теории поликристаллических сплавов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

Гамильтониан поликристаллического сплава

Основы применения методов статистической физики в теории сплавов состоят в том, что результаты теоретических вычислений всегда должны быть представлены как статистические средние по ансамблю атомных систем, учитывающе-

му все значимые случайные отклонения структуры сплавов от их средних значений. В условиях термодинамического равновесия распределение вероятности этих отклонений полностью определяется гамильтонианом сплава.

Для примера, рассмотрим гамильтониан двойного сплава замещения $A-B$ с простой кубической решеткой. Атомы основного элемента будем обозначать символом A , атомы примеси или легирующего элемента – символом B . Обобщение теории на случай сложных кристаллических решеток с произвольным базисом не вызывает принципиальных затруднений [1]. В приближении центральных парных атомных взаимодействий этот гамильтониан принято записывать в следующем виде [1–3]:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq n} \{W_{AA}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}) \hat{c}_{An} \hat{c}_{An'} + W_{BB}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}) \hat{c}_{Bn} \hat{c}_{Bn'}\} + \sum_{n, n'} W_{AB}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}) \hat{c}_{An} \hat{c}_{Bn'}. \quad (1)$$

Здесь $W_{IJ}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'})$ $\{I, J = A, B\}$ – потенциалы взаимодействия атома сорта I , находящегося в точке \mathbf{r}_n ячейки \mathbf{n} кристаллической решетки, с атомом сорта J , находящимся в точке $\mathbf{r}_{n'}$ ячейки \mathbf{n}' , H_0 – постоянная величина, не зависящая от положений атомов, но включающая их собственные энергии. Суммирование в выражении (1) проводится по всем ячейкам решетки поликристаллического сплава. Значение оператора $\hat{c}_{In} = 1$, если атом сорта I находится в точке \mathbf{r}_n , и $\hat{c}_{In} = 0$ в противном случае. Для сплава замещения без вакансий на каждом узле должно выполняться равенство

$$\hat{c}_{An} + \hat{c}_{Bn} = 1. \quad (2)$$

Операторы \hat{c}_{In} на любом \mathbf{m} -узле решетки могут принимать случайные значения 0 и 1. Радиус-вектор

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{n} + \mathbf{u}(\mathbf{n}) \quad (3)$$

зависит от функции $\mathbf{u}(\mathbf{n})$, определяющей смещение атома от равновесного положения в ячейке идеальной решетки основного металла. Это смещение характеризует упругую составляющую деформационного поля, генерируемого всеми дефектами кристаллической структуры сплава.

Присутствие в сплаве межкусталлитных границ и дислокаций указывает также на наличие необратимых деформаций, связанных со смещением положений элементарных ячеек кристаллической решетки относительно их положений в идеальной решетке [8].

Выражение (1) имеет несколько существенных недостатков. Во-первых, оно не соответствует полному набору микроскопических состояний атомной системы сплавов, и, следовательно, не

может служить основой для статистического описания их свойств. Дело в том, что операторы \hat{c}_{In} определяют положения атомов в точке \mathbf{r}_n с вероятностью равной единице. Однако в реальности, точка \mathbf{r}_n соответствует лишь среднему положению атома, в котором он проводит наибольшее количество времени при тепловых колебаниях, всегда существующих в сплаве при конечных температурах.

Метод статистического описания предполагает, что реальные положения атомов следует определять путем вычисления плотности вероятности $p_{Jn}(\mathbf{r})$ положения атома сорта J в ячейке с номером \mathbf{n} . Определим ее следующим образом:

$$p_{Jn}(\mathbf{r}) = \hat{c}_{Jn} f_J(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad J = \{A, B\}. \quad (4)$$

Здесь $f_J(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ – непрерывная положительно определенная функция, локализованная в объеме Ω_n , занимаемом атомом в ячейке \mathbf{n} , с нормировкой:

$$\int_V f_J(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) d\mathbf{r} = 1, \quad J = \{A, B\}, \quad (5)$$

где V – объем сплава.

Другой недостаток выражения (1) состоит в том, что операторы \hat{c}_{In} никак не связаны с распределением концентрации примеси – основной характеристикой структуры любого сплава. Однако использование функций $p_{Jn}(\mathbf{r})$ позволяет корректно перейти в выражении (1) от операторов \hat{c}_{In} к физически хорошо определенным непрерывным микроскопическим полям атомной плотности и концентрации примеси, описывающим флуктуации основных структурных параметров в полном статистическом ансамбле сплава [11].

Так, с помощью выражений (4), (5), можно определить микроскопическую плотность распределения атомов сорта J выражением

$$n_J(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} p_{Jn}(\mathbf{r}), \quad J = \{A, B\}. \quad (6)$$

В этих обозначениях гамильтониан сплава представим в следующем виде:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \iint_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \{ \tilde{W}_{AA}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + 2\Delta W_{AB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_m(\mathbf{r}') + \tilde{U}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_m(\mathbf{r}) c_m(\mathbf{r}') \}, \quad (7)$$

$$\Delta W_{AB}(\mathbf{R}) = W_{AB}(\mathbf{R}) - W_{AA}(\mathbf{R}). \quad (8)$$

$$\tilde{U}(\mathbf{R}) = \tilde{W}_{AA}(\mathbf{R}) + \tilde{W}_{BB}(\mathbf{R}) - 2\tilde{W}_{AB}(\mathbf{R}) \quad (9)$$

– энергия эффективного химического взаимодействия атомов примеси в окружении атомов основного металла.

$$\mathbf{R} = \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R}' = \mathbf{r}' + \mathbf{u}(\mathbf{r}'), \quad (10)$$

$$n(\mathbf{r}) = n_A(\mathbf{r}) + n_B(\mathbf{r}) \quad (11)$$

– плотность узлов в решетке сплава,

$$c_m(\mathbf{r}) = n_B(\mathbf{r})/n(\mathbf{r}) \quad (12)$$

– микроскопическая концентрация примеси.

Макроскопическое распределение концентрации примеси определяется как статистическое среднее от величины (12) по ансамблю Гиббса с гамильтонианом (7) [11]:

$$c(\mathbf{r}) = \langle c_m(\mathbf{r}) \rangle_H. \quad (13)$$

Верхний знак “~” у потенциалов в (7)–(9) означает, что они совпадают с соответствующими межатомными потенциалами при $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$, и равны нулю при $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ [1]. Зависимостью атомных потенциалов от величин $n(\mathbf{r})$ и $c(\mathbf{r})$ пренебрегаем.

Континуальное приближение

Анализ модели (7)–(13) в системе координат S_0 , связанной с идеальной решеткой основного металла, сталкивается со значительными математическими трудностями из-за того, что кристаллиты поликристалла случайным образом разориентированы относительно друг друга. В связи с этим рассмотрим ряд преобразований, приводящих это выражение к виду, более удобному для вычислений.

Исследование структуры полей необратимой (пластической) деформации принято проводить в рамках континуального приближения [12]. Один из возможных методов построения континуальной модели состоит в следующем.

Заменим в формуле (7) неизвестную функцию $f_J(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ выражением:

$$f_J(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \approx \begin{cases} 1/\Omega_n, & \text{при } \mathbf{r} \in \Omega_n \\ 0, & \text{при } \mathbf{r} \notin \Omega_n \end{cases}. \quad (14)$$

В результате получим модель сплава, в которой матрица основного металла заменяется континуумом, упругие свойства которого совпадают с макроскопическими упругими свойствами кристаллической решетки металла. Атомы же примеси случайным образом распределены по всему объему поликристалла также, как и в решеточном варианте, представленном формулой (1).

В таком континууме хаотическая разориентация кристаллитов количественно характеризуется только изменениями плотности узлов $n(\mathbf{r})$ кристаллической решетки поликристалла в сравнении с плотностью n_0 узлов идеальной решетки основного металла:

$$\Delta n_0(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0. \quad (15)$$

В системе координат S_0 плотность узлов кристаллической решетки в объеме всех кристаллитов равна плотности узлов идеальной решетки n_0 (см. рис. 1а). Таким образом, величина $\Delta n_0(\mathbf{r})$ ока-

зывается отличной от нуля только в местах сопряжения разориентированных недеформированных кристаллитов. Отсюда следует, что величина $\Delta n_0(\mathbf{r})$ однозначно определяется распределением плотности избыточного объема $\varepsilon_{0V}(\mathbf{r})$, вносимого нерелаксированными границами кристаллитов в поликристалл (см. Приложение):

$$\varepsilon_{0V}(\mathbf{r}) = \frac{V(\mathbf{r}) - V_0}{V(\mathbf{r})}. \quad (16)$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ – объем поликристалла в малой окрестности точки \mathbf{r} в отсутствие упругого поля, V_0 – объем идеальной решетки с таким же количеством атомов A . Влияние дислокаций на величину $\Delta n(\mathbf{r})$ пренебрежимо мало [7, 8] и далее не рассматривается. Из (15), (16) находим:

$$\Delta n_0(\mathbf{r}) = -n_0 \varepsilon_{0V}(\mathbf{r}). \quad (17)$$

Упругие деформации в сплаве

Для определения величины упругих смещений $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ разложим выражение (7) в ряд Тейлора в квадратичном по $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ приближении. С учетом выражений (15)–(17), получим

$$H = H_0 + U_{AA}^{el} + U_g^{pl} + U_c + U_{gc}^{ch} + U_{gc}^{el}. \quad (18)$$

Здесь

$$U_{AA}^{el} = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^{el} d\mathbf{r} \quad (19)$$

– упругая энергия идеальной решетки чистого металла A , генерируемая дефектной подсистемой сплава, $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ и $\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r})$ – компоненты тензоров напряжения и упругой деформации соответственно, ($i, j = 1, 2, 3$), по повторяющимся нижним индексам в формуле (19) и далее подразумевается суммирование.

$$U_g^{pl} = \frac{1}{2} \iint_V \tilde{W}_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n_0(\mathbf{r}) \Delta n_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (20)$$

– энергия нерелаксированной системы границ (для компактности записи формул разность аргументов в потенциалах не указывается),

$$U_c = \frac{n_0^2}{2} \iint_V \tilde{U}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}) c_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (21)$$

– полная энергия эффективного химического взаимодействия примесных атомов,

$$U_{gc}^{ch} = n_0 \iint_V \Delta W_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n_0(\mathbf{r}) c_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (22)$$

– энергия химического взаимодействия системы межкристаллитных границ с примесной подси-

стемой сплава, вызванная изменениями плотности атомов $\Delta n(\mathbf{r})$ на границах.

$$U_{gc}^{el} = n_0 \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \{ W_{AA,j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{u}_j(\mathbf{r}) \Delta n_0(\mathbf{r}') - n_0 \Delta W_{AB,j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{u}_j(\mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}') \} \quad (23)$$

– энергия упругого поля в системе межкуристаллитных границ и примесных атомов. Нижний индекс j у потенциалов после запятой означает их дифференцирование по переменной x_j .

Формулы (18)–(23) получены в рамках линейной теории упругопластических деформаций с учетом закона Вегарда [1]. Нелинейный вариант теории более громоздок, но не вызывает принципиальных трудностей. Приравнявая нулю вариацию выражения (18) по упругим смещениям, получим уравнение механического равновесия сплава:

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma} - n_0 \text{grad} \int_V d\mathbf{r}' \{ W_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n_0(\mathbf{r}') + n_0 \Delta W_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}') \} = 0. \quad (24)$$

Соотношения (18), (23), (24) позволяют сделать ряд общих утверждений, не зависящих от модели упругой среды. Умножая уравнение (24) скалярно на вектор смещения, после интегрирования по объему получим

$$U_{AA}^{el} = -U_{gc}^{el} / 2. \quad (25)$$

С помощью теоремы о дивергенции [4] выражение (23) преобразуется к виду:

$$U_{gc}^{el} = -n_0 \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \{ W_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n_0(\mathbf{r}') + n_0 \Delta W_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}') \} \text{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}). \quad (26)$$

Функции $\text{div} \mathbf{u}(\mathbf{r})$ и $\Delta n_0(\mathbf{r})$ связаны с упругими и неупругими локальными изменениями объема сплава соответственно. Таким образом, из выражений (15), (26) следует, что в рамках континуального приближения взаимодействия основных видов дефектов в поликристаллах осуществляются только с помощью дилатационных полей деформации.

Выражения (15)–(22), (25), (26) и решения уравнения (24) с учетом граничных условий однозначно определяют все типы деформационных взаимодействий в рамках континуальной модели поликристаллических сплавов.

МОДЕЛЬ ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЫ

Несмотря на то, что многие сплавы в монокристаллическом состоянии проявляют свойства упругой анизотропии, их поликристаллические аналоги, как правило, такими свойствами не обладают [6]. В связи с этим значительный интерес

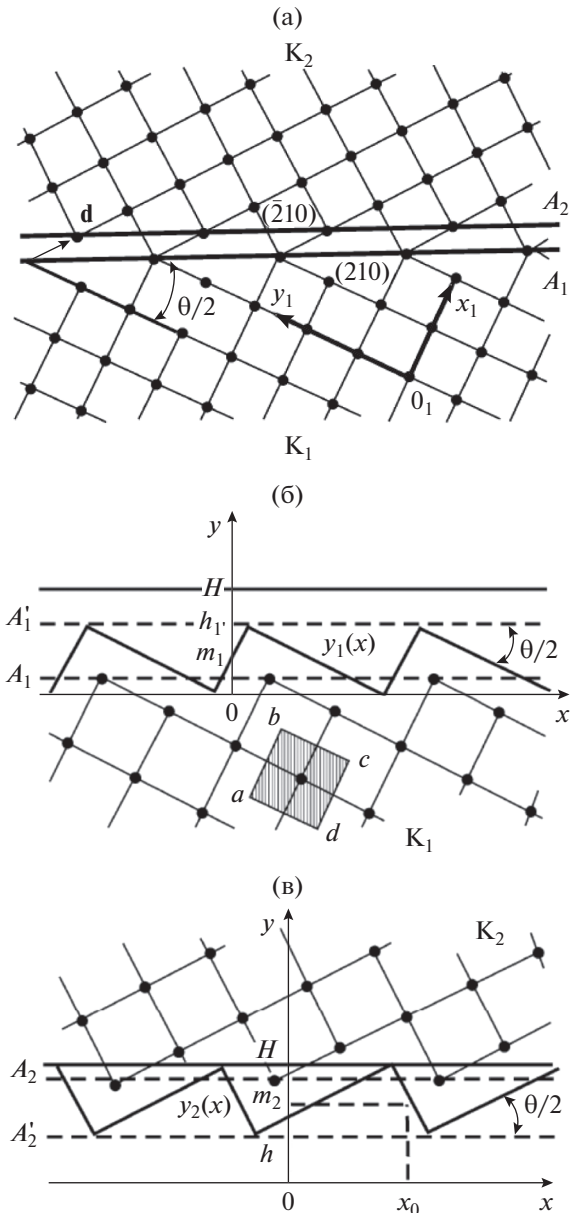


Рис. 1. (а) Атомная структура нерелаксированной межкуристаллитной границы наклона {210} в простой кубической решетке между кристаллитами K_1 и K_2 . (б) Ступеньки, образованные элементарными ячейками кристаллита K_1 . (в) Ступеньки, образованные элементарными ячейками кристаллита K_2 . Пояснения в тексте.

представляет исследование особенностей деформационных взаимодействий в рамках модели упругопластического изотропного тела. В этом случае уравнение (24) значительно упрощается и допускает точные аналитические решения.

Действительно, в упруго изотропной среде:

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma} = (\lambda + \mu) \text{grad} \text{div} \mathbf{u} - \mu \Delta \mathbf{u}. \quad (27)$$

Здесь λ и μ – упругие модули Ламе [3, 7], Δ – оператор Лапласа. При условии (27) уравнение (24) имеет точное решение для упругого дилатационного поля в неограниченной среде:

$$\operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \eta n_0 \int_V d\mathbf{r}' \{W_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n_0(\mathbf{r}') + n_0 \Delta W_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}')\}, \quad (28)$$

$\eta = 1/(\lambda + 2\mu)$. Подставив это значение в формулы (18), (25), (26), получим точное выражение для гамильтониана поликристаллического сплава в изотропном приближении:

$$H = H_0 + W_g + U_c + U_{gc}^{ch} + W_{gc}^{el} + W_{cc}^{el}. \quad (29)$$

Здесь

$$W_g = U_g^{pl} - \frac{1}{2} \iint_V w_{gg}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n_0(\mathbf{r}) \Delta n_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (30)$$

– полная энергия упруго релаксированной системы межкуристаллитных границ,

$$w_{gg}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \eta n_0^2 \int_V W_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') W_{AA}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (31)$$

– потенциал упругого взаимодействия элементарных фрагментов межкуристаллитных границ,

$$W_{gc}^{el} = -n_0 \iint_V w_{gc}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}) \Delta n_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (32)$$

– упругая энергия взаимодействия системы границ с примесной подсистемой сплава,

$$w_{gc}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \eta n_0^2 \int_V W_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \Delta W_{AB}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (33)$$

– потенциал упругого взаимодействия элементарного фрагмента межкуристаллитной границы с атомом примеси,

$$W_{cc}^{el} = -n_0^2 \iint_V w_{cc}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}) c_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (34)$$

– упругая энергия взаимодействия атомов в примесной подсистеме сплава,

$$w_{cc}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \eta n_0^2 \int_V \Delta W_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \Delta W_{AB}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (35)$$

– потенциал упругого взаимодействия атомов примеси.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решеточное представление

Формулы (29)–(35) допускают запись в решеточном представлении. Покажем это на примере выражений (34), (35). Учитывая соотно-

шения (2)–(6), при переходе к суммированию приняв $f(\mathbf{r} - \mathbf{n}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n})$ получим:

$$W_{cc}^{el} = - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} w_{cc}^{el}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \hat{c}_{B\mathbf{n}} \hat{c}_{B\mathbf{n}'}, \quad (36)$$

$$w_{cc}^{el}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \sum_{\mathbf{n}''} \Delta W_{AB}(\mathbf{n}, \mathbf{n}'') \Delta W_{AB}(\mathbf{n}'', \mathbf{n}'). \quad (37)$$

Такая форма записи позволяет выделить из полной упругой энергии (36) примесной подсистемы слагаемые, связанные с упругим самодействием атомов примеси W_{0c}^{el} :

$$W_{cc}^{el} = W_{cc,0}^{el} + W_{cc,Int}^{el}, \quad W_{cc,0}^{el} = -w_{cc}^{el}(0) N_B, \quad (38)$$

$$W_{cc,Int}^{el} = - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \tilde{w}_{cc}^{el}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \hat{c}_{B\mathbf{n}} \hat{c}_{B\mathbf{n}'}. \quad (39)$$

Фурье-образ потенциала $\tilde{w}_{cc}^{el}(\mathbf{n})$ равен

$$\tilde{w}_{cc,k}^{el} = w_{cc,k}^{el} - \sum_k w_{cc,k}^{el} / N, \quad (40)$$

где $w_{cc,k}^{el}$ – Фурье-образ потенциала $w_{cc}^{el}(\mathbf{n})$.

Концентрационное расширение сплавов

После статистического усреднения по ансамблю Гиббса второго слагаемого в формуле (28) и при использовании определения (13), находим статистическое среднее распределение дилатации, создаваемой в сплаве примесной подсистемой:

$$\{\operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r})\}_c = \eta n_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \Delta W_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c(\mathbf{r}'). \quad (41)$$

Среднее по объему значение этой величины равно:

$$\langle \operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle_c = \eta n_0^2 c_0 \int_V d\mathbf{r} \Delta W_{AB}(\mathbf{r}). \quad (42)$$

Принимая во внимание, что экспериментально измеряемый примесный коэффициент расширения объема химически однородного сплава определяется по формуле $\alpha_0 = d \langle \operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle_c / dc_0$ [1], получим:

$$\alpha_0 = \eta n_0^2 \int_V d\mathbf{r} \Delta W_{AB}(\mathbf{r}). \quad (43)$$

При анализе деформированного состояния в химически неоднородных сплавах следует учитывать, что существует целый спектр коэффициентов примесного расширения объема. Действительно, переходя в формуле (41) к фурье-компонентам соответствующих функций, получим

$$\{\operatorname{div} u_{\mathbf{k}}\}_c = \eta n_0^2 V \Delta W_{AB,k} c_{\mathbf{k}}. \quad (44)$$

Здесь \mathbf{k} – волновой вектор, $c_{\mathbf{k}}$ – амплитуда концентрационной волны [1, 2], $\{\operatorname{div} u_{\mathbf{k}}\}_c$ и $\Delta W_{AB,k}$ –

фурье-образы функций $\{divu(\mathbf{r})\}_c$ и $\Delta W_{AB}(\mathbf{r})$ соответственно. Отметим, что концентрационные волны определены формально: лишь как слагаемые фурье-ряда концентрационного поля $c(\mathbf{r})$. Это определение никак не связано с какими-либо физическими процессами, протекающими в сплавах [2].

Формулу (43) можно представить в виде $\alpha_0 = \left\{ \frac{d}{dc_k} \{divu_k\}_c \right\}_{k=0}$. Это определение позволяет для каждой концентрационной моды также ввести свой коэффициент объёмного расширения по формуле:

$$\alpha_k = \frac{d}{dc_k} \{divu_k\}_c = \eta n_0^2 V \Delta W_{AB,k}. \quad (45)$$

Физический смысл коэффициента α_k состоит в том, что именно он, а не коэффициент α_0 , определяет распределение поля дилатации, создаваемое концентрационной модой c_k в \mathbf{r} -пространстве: $\{divu(\mathbf{r})\}_{c_k} = \alpha_k c_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$.

Величины α_k можно рассматривать как Фурье-образы локального коэффициента концентрационного расширения решетки

$$\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \alpha_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (46)$$

который зависит от пространственных координат.

Вакансию в химически чистом металле также можно рассматривать в качестве примесного атома. В этом случае формула (43) определит выражение для коэффициента вакансионного расширения решетки:

$$\beta_0 = -\eta n_0^2 V W_{AA,k=0}. \quad (47)$$

Объёмное расширение поликристаллов

Первое слагаемое в формуле (28) показывает, что межкуристаллитные границы также могут влиять на параметры кристаллической решетки за счет генерируемой ими упругой деформации в объеме материала:

$$\{divu(\mathbf{r})\}_g^{el} = \eta n_0 \int_V d\mathbf{r}' W_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n(\mathbf{r}'). \quad (48)$$

Среднее по объему значение этой величины с учетом формулы (47) равно:

$$\langle divu(\mathbf{r}) \rangle_g^{el} = \beta_0 \bar{\epsilon}_{0V}. \quad (49)$$

Здесь $\bar{\epsilon}_{0V} = \delta V / V$, δV – избыточный объем сплава с нерелаксированными границами.

Полное значение избыточного объема поликристалла складывается из нерелаксированной и упругой частей:

$$\langle divu(\mathbf{r}) \rangle_g = (1 + \beta_0) \bar{\epsilon}_{0V}. \quad (50)$$

Для металлов величина $\beta_0 \approx -0.5$ [3]. В единице объема нанокристаллического Fe с размером кристаллита $D \approx 10$ нм суммарная величина площади границ в единице объема материала равна $S \approx 3/D$. Среднее значение избыточного объема на единицу поверхности границы $\bar{\epsilon}_0 \approx 0.064a$ [13]. Отсюда находим $\bar{\epsilon}_{0V} = \bar{\epsilon}_0 S \approx 4.8 \times 10^{-3}$ и $\langle divu(\mathbf{r}) \rangle_g \approx 2.4 \times 10^{-3}$. Эта оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными по изменению параметра решетки в нанокристаллическом железе, приведенными в работе [14]: $\Delta a/a = 0.9 \times 10^{-3} \approx \langle divu(\mathbf{r}) \rangle_g / 3 = 0.8 \times 10^{-3}$.

С другой стороны, известно, что измерения концентрации примеси в наноматериалах в основном проводятся по рентгеновским данным об изменениях параметра кристаллической решетки. При значениях $D \leq 3-5$ нм величина $\bar{\epsilon}_V$ может принимать значения $\bar{\epsilon}_V \approx (1-2) \times 10^{-2}$ [8]. Поскольку для сплавов замещения величина $\alpha \approx 10^{-2}$ [1], это означает, что при любых значениях концентрации примеси c_0 изменения параметров решетки сплава, вносимые межкуристаллитными границами в наноматериалы, могут быть сравнимыми с изменениями, вносимые примесями. При разных знаках эффектов расширения решетки от примесей и от межкуристаллитных границ возможно немонотонное поведение параметра решетки в процессах уменьшения размеров зерен, наблюдаемое экспериментально [15]. Аналогичные эффекты могут возникнуть при влиянии примеси на структуру и избыточный объем межкуристаллитных границ.

Оценка дальнего действия упругого взаимодействия атомов примеси

Формулы (35)–(40) показывают, что упругое взаимодействие точечных дефектов осуществляется нелокальным потенциалом $w_{cc}^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = w_{cc}^{el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, величина которого в изотропной среде зависит от расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Этот потенциал представляет собой свертку из потенциалов $\Delta W_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, входящих в формулу (35).

На примере потенциалов Морзе можно показать аналитически, что радиус действия свертки потенциалов не может быть меньше минимального радиуса действия одного из входящих в нее потенциалов. Это означает, что радиус действия упругого потенциала $w_{cc}^{el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ такой же, как и у потенциала $\Delta W_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.

В связи с этим обратим внимание на то, что неоднородная дилатация $divu(\mathbf{r})$, создаваемая точечным дефектом, всегда вызывает дополнительные сдвиговые напряжения, радиус действия которых

может намного превышать радиусы действия атомных потенциалов [3]. Однако сдвиговые напряжения не дают вкладов в энергию взаимодействия примесных атомов и поэтому не влияют на радиус их взаимодействия.

Оценка величины упругого взаимодействия атомов примеси

Наибольший интерес у исследователей вызывает оценка величины энергии упругого взаимодействия атомов примеси в сплавах внедрения [1]. Ее можно провести в длинноволновом приближении, положив в формулах (34), (35)

$$\Delta W_{AB,k} = W_{AB,k} \text{ и } c(\mathbf{r}) \approx c_0 = \text{const. Тогда } W_{cc,\text{Int}}^{el} \approx -n_0^2 c_0^2 \tilde{W}_{cc,k}^{el} V^2.$$

Из неравенства $\tilde{W}_{AB,k=0}^2 \gg \sum_k \tilde{W}_{AB,k}^2 / N$, которое хорошо выполняется для потенциалов Морзе, находим:

$$W_{cc,\text{Int}}^{el} \approx -\frac{n_0 L_B}{n_{0B}} \left(\alpha + \frac{\eta n_0 L_B}{n_{0B}} \right) V c_0^2; \quad (51)$$

$$L_B = -n_{0B}^2 W_{BB,k=0} / 2. \quad (52)$$

Здесь n_{0B} и L_B — плотность атомов и теплота испарения единицы объема химически чистого вещества B соответственно.

Это выражение следует сравнить с энергией эффективного химического взаимодействия атомов примеси в химически однородных сплавах внедрения. Заменив в формуле (21) $U(\mathbf{r})$ на $\tilde{W}_{BB}(\mathbf{r})$, получим

$$U_c = -L_B n_0^2 V c_0^2 / n_{0B}^2. \quad (53)$$

Этот результат хорошо согласуется с оценкой, приведенной в работе [1].

В сплавах внедрения $\alpha_0 \sim 1$ [1], $\eta L_B \sim 1$ [6] и можно принять, что $n_0 \approx n_{0B}$. Отсюда следует, величина $W_{cc,\text{Int}}^{el}$ может принимать равные, и даже большие по модулю значения, чем U_c . Это означает, что упругое взаимодействие атомов примеси в сплавах внедрения не только сравнимо по величине с их прямым химическим взаимодействием, но может быть и сильнее его.

Такие же данные по упругим и химическим взаимодействиям примеси в реальных сплавах приведены и в работе [1]. Это позволяет сделать вывод о том, что изотропная часть упругого взаимодействия точечных дефектов, представленная формулами (34)–(40), дает основной вклад в деформационное взаимодействие примесей в реальных сплавах.

Энергия взаимодействия границ

Рассмотрим выражение для энергии взаимодействия двух плоских параллельных междолинных границ. Из формул (20), (30) находим:

$$w_{1,2}(z) = \frac{n_0^2 H_1 H_2}{2} \iint_V \left\{ \tilde{W}_{AA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 2\tilde{w}_{gg}^{el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\} \times \times \varepsilon_V^{(1)}(\boldsymbol{\rho}) \varepsilon_V^{(2)}(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho} d\boldsymbol{\rho}'. \quad (54)$$

Здесь верхние индексы 1 и 2 отмечают распределения удельного избыточного объема на первой и второй границе соответственно, переменная z равна расстоянию между плоскостями, векторы $\boldsymbol{\rho}$ и $\boldsymbol{\rho}'$ лежат в несовпадающих плоскостях границ 1 и 2 соответственно, H_i — толщина i -ой границы (см. рис. 1б, 1в), $\{i = 1, 2\}$.

Первое слагаемое в (54) описывает прямое химическое взаимодействие границ, и оно всегда отрицательно, поскольку на расстояниях $r > > a \tilde{W}_{AA}(\mathbf{r}) \leq 0$. По той же причине потенциал $\tilde{w}_{gg}^{el}(\mathbf{r})$ положителен (см. формулу (31)). Поскольку и средние значения величин $\varepsilon_V^{(j)}(\mathbf{r})$ ($j = 1, 2$) также положительны, это означает, что величина $w_{1,2}(z) < 0$. Таким образом, взаимодействие границ уменьшает общую энергию системы междолинных границ. При $z \rightarrow 0$ взаимодействие границ усиливается, следовательно, общая энергия параллельных границ будет уменьшаться при их сближении.

В заключение отметим, что основной результат представленной работы состоит в том, что потенциалы деформационных взаимодействий дефектов структуры поликристаллических сплавов в ней впервые представлены в явном виде через простые функциональные зависимости от плотности распределения избыточного объема, поля микроскопической концентрации примесей и реальных потенциалов парных межатомных взаимодействий.

Это позволило выявить ряд важных особенностей, характеризующих деформационные взаимодействия в рамках модели изотропного континуума, которая наиболее адекватно моделирует структуру поликристаллических сплавов. К ним следует отнести существование нелокальных упругих и неупругих взаимодействий во всех элементах дефектной подсистемы сплава и наличие функциональных зависимостей основных параметров объемного расширения от потенциалов межатомных взаимодействий химических составляющих сплава.

Зависимость полученных результатов от микроскопического поля концентрации позволяет построить полный статистический ансамбль для изотропного континуума и в явном виде учитывать влияние флуктуаций деформационных полей и их взаимодействий на большинство процессов структурно-фазовых превращений в поли-

кристаллических сплавах без наложения каких-либо существенных ограничений на гладкость распределений макроскопической концентрации примеси $c(\mathbf{r})$.

ВЫВОДЫ

1. Деформационные взаимодействия в поликристаллических сплавах существенно зависят от распределения избыточного объема в системе межкристаллитных границ.

2. В поликристаллических сплавах коэффициенты объемного расширения кристаллической решетки могут зависеть от пространственных координат.

3. В нанокристаллических сплавах объемные изменения, вызванные системой межкристаллитных границ, могут быть сравнимы с объемными изменениями от примесей.

4. Изотропная часть упругого взаимодействия точечных дефектов дает основной вклад в деформационное взаимодействие примесей в реальных сплавах.

Работа выполнена по НИР рег. № АААА-А17-117022250038-7 и № АААА-А18-118020190104-3.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Избыточный объем границ

Рассмотрим распределение плотности избыточного объема $\varepsilon_{0V}(\mathbf{r})$ для одиночной нерелаксированной плоской специальной границы наклона на вида $\{n10\}$, $|n| \geq 2$ (рис. 1а) [13]. Граница соединяет кристаллиты K_1 и K_2 по плоскостям A_1 и A_2 . На рис. 1б заштрихованный квадрат $abcd$ показывает объем, занимаемый атомом в идеальной решетке. Исходя из этого, ломаная линия $y_1(x)$ является верхней границей кристаллита K_1 , а линия $y_2(x)$ – нижней границей кристаллита K_2 (рис. 1в). Отсюда следует, что распределение избыточного объема на 1 м^2 границы определяется разностью:

$$\Delta V(x) = y_2(x) - y_1(x). \quad (55)$$

Исходя из определения (16), находим:

$$\varepsilon_{0V}(x) = \Delta V(x)/H. \quad (56)$$

Здесь H – ширина зоны необратимых изменений объема. Вид функций $y_1(x)$ и $y_2(x)$ на длине периода l для границ с углом наклона θ и относительным смещением кристаллитов на произвольный вектор $\mathbf{d} = \{x_0, y_0\}$ (y_0 – расстояние между плоско-

стями A_1 и A_2 , рис. 1а) определим формулами (см. рис. 1б, 1в):

$$y_2(x) = h + y_1(x_0 - x), \quad h_1 = 2m_1 = 2m_2 = a \sin(\theta/2), \quad (57)$$

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

$$y_1(x) = \begin{cases} (x + x_1) \operatorname{ctg}(\theta/2), & 0 \leq x < x_1; \\ (l - x_1 - x) \operatorname{tg}(\theta/2), & x_1 \leq x < l - x_1; \\ (x - l) \operatorname{ctg}(\theta/2), & l - x_1 \leq x \leq l. \end{cases} \quad (58)$$

Здесь $\varepsilon_0 = h$ – среднее значение избыточного объема на 1 м^2 нерелаксированной границы (см. рис. 1в) [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
2. *Кривоглаз М.А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
3. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 365 с.
4. *Эшелби Д.* Континуальная теория дислокаций: пер. с англ. М.: Иностранная литература, 1963. 247 р.
5. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Ч. 2. Деформация. М.: МИСиС, 1997. 527 р.
6. *Хирт Д., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 598 р.
7. *Васильев Л.С., Ломаев С.Л.* Избыточный объем материалов с дислокациями // ФММ. 2019. Т. 120. № 7. С. 771–777.
8. *Васильев Л.С., Ломаев С.Л.* Влияние давления на процессы формирования и эволюции наноструктуры в пластически деформируемых металлах и сплавах // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 654–660.
9. *Karkina L.E., Karkin I.N., Kuznetsov A.R., Razumov I.K., Korzhavyi P.A., Gornostyrev Yu.N.* Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 112. P. 18–26.
10. *Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н.* Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2020.
11. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 606 с.
12. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1970. 568 р.
13. *Васильев Л.С., Ломаев С.Л.* Механизм образования избыточного объема в однокомпонентных нанокристаллических материалах // Физ. мезомеханика. 2017. Т. 20. № 2. С. 50–60.
14. *Lu K., Zhao Y.H.* Experimental evidences of lattice distortion in Nanocrystalline Materials: 1–4 // Nanostructured Mater. 1999. V. 12. № 1–4. P. 559–562.
15. *Sheng J., Rane G., Welzel U., Mittemeijer E.J.* The lattice parameter of nanocrystalline Ni as function of crystallite size // Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures. 2011. V. 43. № 6. P. 1155–1161.