ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2020, том 84, № 9, с. 1232–1235

УДК 539.67

ВКЛАД ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ПОР В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФОН ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ С УЛЬТРАМЕЛКИМ ЗЕРНОМ

© 2020 г. В. Г. Кульков*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский университет "МЭИ", филиал в г. Волжском, Волжский, Россия

**E-mail: vikulkov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.
После доработки 29.04.2020 г.
Принята к публикации 27.05.2020 г.

На основе решения неоднородного уравнения диффузии вакансий в кольцевой области сопряжения зерен находится энергия активации фона внутреннего трения. Зависимость логарифма внутреннего трения от обратной температуры представляется графиком с двумя или тремя прямолинейными участками с различными углами наклона к координатным осям. Это свидетельствует о разной энергии активации фона при различных температурах.

DOI: 10.31857/S0367676520090227

Возрастание интереса исследователей к пористым материалам связано с тем, что они обладают рядом интересных физических свойств, таких как пониженная плотность, повышенные диффузионная проницаемость, пластичность, адсорбционная и каталитическая активность, звукопоглощение и другие [1–3]. Известно, что пористые материалы обладают повышенной величиной внутреннего трения. Это относится к объемным [4] и пленочным структурам [5]. В большинстве случаев поры имеют различную геометрическую форму – от длинной цилиндрической [6] до сферической и линзовидной [7], а также могут располагаться в области границ зерен [8, 9]. Целью предлагаемой работы является исследование механизма внутреннего трения в поликристаллическом материале, на границах зерен которого располагаются поры.

Будем считать сечения пор границей зерна окружностями, а сами поры одинакового размера, равномерно распределенными по площади границы. Рассмотрим одну из пор. Расчетную область примем кольцевой, как показано на рис. 1. Здесь внутренний круг – сечение поры радиуса $R - \Delta R$, а кольцо – беспористый участок границы внешнего радиуса R, на котором соседние зерна сопрягаются. Если принять радиус пор за $R_0 = R - \Delta R$, то величину R найдем из условия равенства отношений площади беспористой части к полной площади для всей границы и для выбранной нами области: $\nu = (1-\Delta)^2$, где $\Delta = \Delta R/R$. Тогда $R = R_0\sqrt{1-\Delta}$. На границу действует переменное по времени нормальное напряжение. Кольцевая область сопряжения зерен является распределенным периодически действующим источником избыточных вакансий. На внутренней и внешней окружностях эти вакансии уходят в поры, поэтому избыточная концентрация вакансий на них обращается в ноль.

Неоднородное уравнение диффузии вакансий для кольцевой области имеет вид:

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C(r,t)}{\partial r}\right) + A\exp(i\omega t). \qquad (1)$$

Здесь $C(r,t)$ – избыточная по сравнению с равновесной концентрация вакансий в границе, D – зернограничный коэффициент диффузии вакансий, r – полярный радиус, A – плотность источника вакансий. Считаем, что источник вакансий однородно распределен по площади области, поэтому $A = \text{const}$. Решение задачи удобно проводить с использованием безразмерной переменной $\rho = r/R$. Граничные условия имеют вид $C(\rho,t)|_{\rho=1-\Delta} = 0$, $C(\rho,t)|_{\rho=1} = 0$. Решаем (1) методом Фурье. Для этого представляем координатную часть функции $C(\rho,t)$ в виде ряда по функциям $u_n(\rho) = c_1 J_0(\rho) + c_2 N_0(\rho)$, где $J_0(\rho)$ и $N_0(\rho)$ – функции Бесселя первого и второго рода. Коэффициенты c_1 и c_2 находятся с учетом граничных условий, что дает $u_n(\rho) = N_0(\lambda_n)J_0(\lambda_n\rho) - J_0(\lambda_n)N_0(\lambda_n\rho)$, где λ_k – корни уравнения $J_0(\lambda(1-\Delta))N_0(\lambda) - J_0(\lambda)N_0(\lambda(1-\Delta)) = 0$. Тогда

$$C(\rho,t) = \sum_n b_n u_n(\rho)\exp(i(\omega t - \varphi_n)),$$
$$A = \sum_n a_n u_n(\rho). \qquad (2)$$

Здесь a_n и b_n – коэффициенты разложения, φ_n – фазы. Подставляя (2) в (1), находим:

$$C(\rho,t)=\sum_n \frac{a_n}{\omega}\frac{Z}{\sqrt{Z^2+\lambda_n^4}}u_n(\rho)\exp(i(\omega t-\varphi_n)). \quad (3)$$

Здесь $Z=\omega R^2/D$, $\mathrm{tg}\varphi_n=Z/\lambda_n^2$, ω – частота приложенного напряжения. Выражение для коэффициентов разложения Титчмарша a_n имеет вид [10]

$$a_n=\frac{\pi^2 A\lambda_n^2}{2}\left[J_0^2(\lambda_n(1-\Delta))-J_0^2(\lambda_n)\right]^{-1}\times \\ \times J_0^2(\lambda_n(1-\Delta))\int_{1-\Delta}^{1}u_n(\rho)\rho d\rho. \quad (4)$$

Скорость взаимного нормального смещения зерен $\upsilon(t)$ определяется количеством уходящего вещества из кольцевой области границы.

$$\upsilon(t)=\frac{j(t)}{\pi R^2\left(1-(1-\Delta)^2\right)}, \quad (5)$$

где $j(t)=-2\pi\delta D(\partial C(\rho,t)/\partial\rho|_{\rho=1}-(1-\Delta)\times\times\partial C(\rho,t)/\partial\rho|_{\rho=1-\Delta})$ – полный поток вакансий через обе границы области, δ – диффузионная ширина границы. После вычисления с учетом (3) получаем

$$\upsilon(t)=\frac{2D\delta}{\omega R^2\left(1-(1-\Delta)^2\right)}\times \\ \times\sum_n\frac{a_nI_n\lambda_n^2Z}{\sqrt{Z^2+\lambda_n^4}}\exp(i(\omega t-\varphi_n)). \quad (6)$$

Здесь введено обозначение

$$I_n=\int_{1-\Delta}^{1}u_n(\rho)\rho d\rho= \\ =\frac{1}{\lambda_n}[N_0(\lambda_n)(J_1(\lambda_n)-(1-\Delta)J_1(\lambda_n(1-\Delta)))- \\ -J_0(\lambda_n)(N_1(\lambda_n)-(1-\Delta)N_1(\lambda_n(1-\Delta)))].$$

Получение адекватного решения задачи требует необходимость учета так называемого эффекта подстройки напряжений [11, 12]. Он заключается в следующем. Диффузионный поток вещества из кольцевой области приводит к неравномерному распределению в ней вакансий. Зоны вблизи границ кольца релаксируют быстрее. Более удаленные зоны воспринимают напряжения в большей степени. Происходит перераспределение напряжений в кольце с условием равенства внешней приложенной силы интегралу от распределенного напряжения. Взаимосвязь между локальным нормальным напряжением и концентрацией избыточных вакансий имеет вид

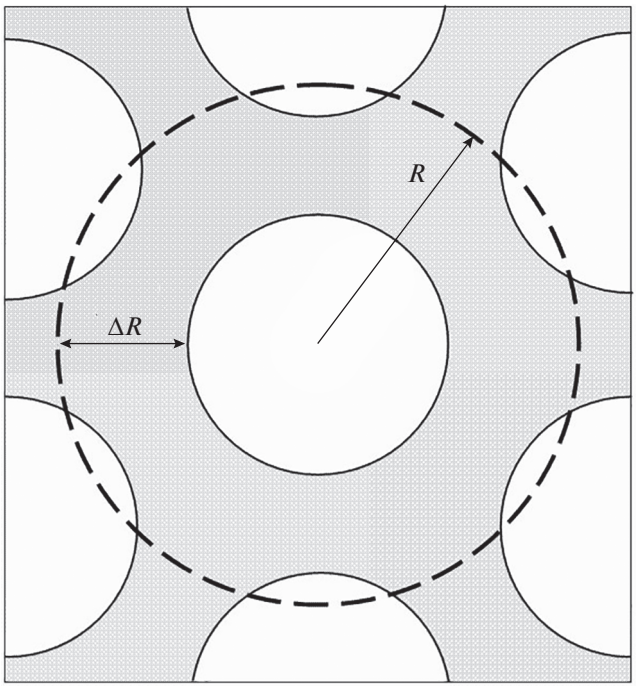

Рис. 1. Сечение пор плоскостью границы. Поры выделены белым цветом.

$$\sigma(\rho,t)=\frac{C(\rho,t)kT}{C_0\Omega}. \quad (7)$$

Здесь Ω – атомный объем, C_0 – равновесная концентрация вакансий в границе. Описанный эффект можно записать в виде равенства $\frac{2\pi kTR^2}{C_0\Omega}\left|\int_{1-\Delta}^{1}C(\rho,t)\rho d\rho\right|=\pi\sigma_0R^2\left(1-(1-\Delta)^2\right)$. Здесь σ_0 – амплитуда приложенного напряжения. Из последнего выражения с учетом (3) и (4) получаем

$$A=\frac{2C_0\Omega\omega\sigma_0\left(1-(1-\Delta)^2\right)}{\pi kT}\left(S_1^2+S_2^2\right)^{-1/2}, \\ S_1=\sum_n\frac{\lambda_n^4I_n^2Z}{(1-G_n)\left(Z^2+\lambda_n^4\right)}, \quad (8) \\ S_2=\sum_n\frac{\lambda_n^2I_n^2Z^2}{(1-G_n)\left(Z^2+\lambda_n^4\right)},\ G_n=\frac{J_0^2(\lambda_n)}{J_0^2(\lambda_n(1-\Delta))}.$$

Величина внутреннего трения может быть найдена из выражения

$$Q^{-1}=\Delta W/2\pi W, \quad (9)$$

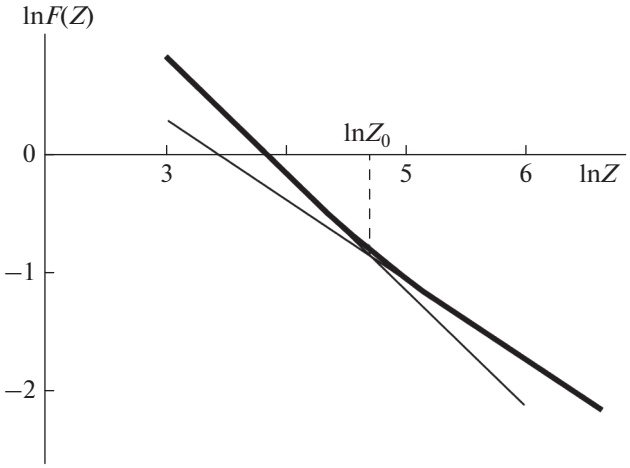

Рис. 2. Зависимость $\ln F(Z)$ от $\ln Z$ (толстая линия). Тонкими линиями показаны касательные к графику в низко- и высокотемпературных областях. Ширина кольца $\Delta = 0.5$.

где в числителе стоит величина рассеянной за период энергии, а в знаменателе – максимальная запасенная упругая энергия.

$$\Delta W = 2\pi\beta R^2 \int_0^{2\pi/\omega} dt \int_{1-\Delta}^{1} \mathrm{Re}\,\sigma(\rho,t)\,\mathrm{Re}\,\upsilon(t)\,\rho d\rho, \qquad (10)$$
$$W = \sigma_0^2 V/2E.$$

Здесь Re – действительная часть комплексной величины, V – объем зерна, E – модуль Юнга, β – безразмерный коэффициент, учитывающий количество кольцевых областей в границе и ее ориентацию по отношению к приложенным напряжениям. Воспользовавшись (3), (4), (6)–(10), выражение для внутреннего трения можно записать в виде:

$$Q^{-1} = \frac{4\pi^3\beta\delta C_0\Omega E\left(1-(1-\Delta)^2\right)}{VkT}\frac{1}{Z}\frac{(S_3S_1+S_4S_2)}{S_1^2+S_2^2},$$
$$S_3 = \sum_n \frac{\lambda_n^6 I_n^2 Z}{(1-G_n)\left(Z^2+\lambda_n^4\right)}, \qquad (11)$$
$$S_4 = \sum_n \frac{\lambda_n^4 I_n^2 Z^2}{(1-G_n)\left(Z^2+\lambda_n^4\right)}.$$

Здесь β – геометрический коэффициент.

На рис. 2 изображен график зависимости $\ln F(Z)$ от $\ln Z$, где $F(Z) = \frac{1}{Z}\frac{(S_3S_1+S_4S_2)}{S_1^2+S_2^2}$ – зависящая от Z часть формулы (11). При расчете было принято $\Delta = 0.5$. Выражение для граничного коэффициента диффузии вакансий имеет вид $D = D_0\exp(-U_m/kT)$, где U_m – энергия активации миграции вакансий. Учитывая выражения для Q^{-1} и Z, можно считать, что с точностью до постоянного слагаемого по осям на рис. 2 откладываются величины $Q^{-1}\cdot T$ и обратная температура. График содержит два прямолинейных участка с тангенсами углов наклона, равными –1 и –0.6. Это означает, что эффективная энергия активации фона внутреннего трения равна $0.6U_m$ в области низких температур и высоких частот, либо U_m в области высоких температур и низких частот. Такой вид зависимости можно понять из сравнения диффузионной длины вакансий, рождаемых в кольцевой зоне, за время полупериода колебаний с ее шириной ΔR. В интервале низких температур $\sqrt{D/\omega} < \Delta R < R$, что равносильно $Z < \zeta$, где ζ – величина порядка единицы. В этом случае вакансии в центральной области кольца не успевают достичь границы и тем самым не обеспечивают взаимного смещения зерен. В высокотемпературном интервале вакансии из любой точки области стекают в сток, вызывая смещение зерен и проявляя релаксационный процесс в полной мере. Согласно рис. 2 смена режима происходит при значении $\ln Z_0$, примерно равном 4.6, что определяется точкой пересечения двух касательных к линии графика. Отсюда можно оценить размер пор и беспористой области границы $\omega R^2/D \approx 100$, откуда $R = 2\Delta R \approx 10\sqrt{D/\omega}$. Такое поведение температурной зависимости фона внутреннего трения наблюдается также в аморфных и кристаллических телах, где истоками и стоками вакансий являются протяженные структурные дефекты [13, 14]. Разница в том, что в них диффузия имеет трехмерный характер, тогда как в границах зерен она двумерна. В выражении (11) равновесная зернограничная концентрация вакансий C_0 считается постоянной и не зависит от температуры. Это справедливо для так называемых равновесных границ, поскольку концентрация тепловых вакансий в них обычно гораздо меньше, чем концентрация структурных вакансий, связанных с избыточным объемом межзеренных границ. Лишь при температурах, близких к точке плавления тепловых вакансий в границе может стать больше, чем структурных. При этом на графике зависимости $Q^{-1}T$ от обратной температуры возможно появление дополнительного излома. Его положение может быть также связано с исходным неравновесным строением границ. Принято считать [15, 16], что неравновесные границы имеют повышенный свободный объем. В таком случае положение излома будет зависеть от его величины. При температурах, выше точки этого излома энергия активации внутреннего трения включает как энергию миграции вакансий, так и энергию их образования $U_f + U_m$, что совпадает с энергией самодиффузии атомов в границе. При этом наклон графика возрастает. Согласно (11) величина внутреннего трения зависит от отношения смещения зерен в

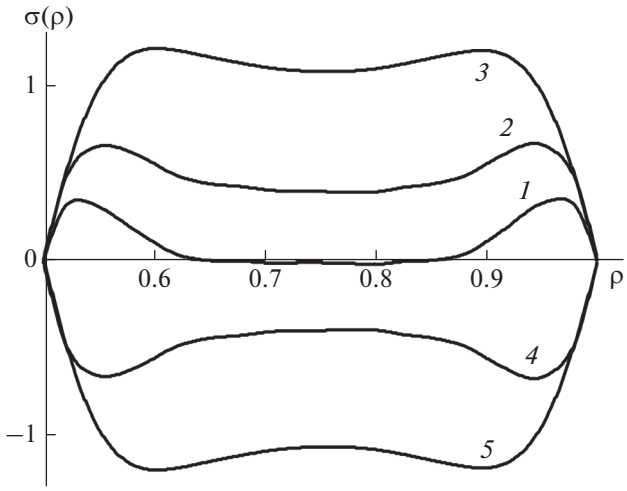

Рис. 3. Распределение напряжения по ширине кольцевой области в единицах $2\pi\sigma_0$. Ширина кольца $\Delta = 0.5$. Параметр $\ln Z = 6.9$. Значения фаз: 1 – $\omega t = 2\pi n$; 2 – $\omega t = \pi/8 + 2\pi n$; 3 – $\omega t = \pi/2 + 2\pi n$; 4 – $\omega t = 5\pi/8 + 2\pi n$; 5 – $\omega t = 3\pi/2 + 2\pi n$, n – целое.

нормальном к границе направлении и размера зерен. Поэтому описанный механизм лучше проявляется в поликристаллических металлах с ультрамелким или наномасштабным размером зерна. Ряд технологий получения таких материалов неизбежно связан с наличием в них пористости [17].

Распределение локальных напряжений в зависимости от радиальной координаты можно получить, воспользовавшись выражениями (3), (7) и (8):

$$\operatorname{Re}\sigma(\rho,t) = \frac{\pi\sigma_0\left(1-(1-\Delta)^2\right)}{\sqrt{S_1^2+S_2^2}}\times \left[\sum_n \frac{u_n(\rho)\lambda_n^2 I_n Z}{(1-G_n)\left(Z^2+\lambda_n^4\right)}\left(\lambda_n^2\cos\omega t + Z\sin\omega t\right)\right]. \quad (12)$$

Это распределение показано на рис. 3 для различных значений фазы колебаний ωt. Значение величины $Z = 6.9$ выбрано на низкотемпературном участке графика, представленного на рис. 2. Из рис. 3 видно, что диффузионные зоны вакансий примыкают к границам кольца, средняя часть почти не участвует в процессе. Концентрация вакансий в ней определяется только их генерацией и поглощением и остается почти независимой от координаты. Расчеты по формуле (12) показывают, что повышение температуры приводит к смещению границ диффузионной зоны к центру кольца. При высоких температурах график зависимости напряжения от радиальной координаты показывает, что в процесс вовлекаются все области кольца.

Подобные изломы на зависимости логарифма высокотемпературного фона внутреннего трения от обратной температуры наблюдаются и в других системах, где межзеренные или межфазные границы имеют геометрические неоднородности, связанные с их дефектным строением или огранкой второй фазы [18–20].

В заключении отметим, что в настоящей работе рассмотрен один из возможных механизмов фона внутреннего трения, обусловленный вкладом пористых границ зерен. Зависимость логарифма внутреннего трения от обратной температуры имеет прямолинейные участки и содержит один или два излома, положение которых определяется соотношением между диффузионными характеристиками вакансий и геометрическими размерами пористой системы. Этим участкам соответствуют разные энергии активации процесса: граничной самодиффузии, полная энергия активации миграции вакансий или ее часть.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu P.S., Chen G.F.* Porous materials: processing and applications. Butterworth-Heinemann, 2014. 576 p.
2. *Qin J., Chen Q., Yang C., Huang Y.* // J. Alloys Compounds. 2016. V. 654. P. 39.
3. *Otaru A.J.* // Appl. Acoust. 2019. V. 143. P. 183.
4. *Li Q., Jiang G., Dong J. et al.* // J. Alloys Compounds. 2016. V. 680. P. 522.
5. *Du G., Tan Z., Li Z. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2018. V. 18. №. 11. P. 1388.
6. *Ota K., Ohashi K., Nakajima H.* // Mater. Sci. Engin. A. 2003. V. 341. № 1–2. P. 139.
7. *Hartland P., Crocker A.G., Tucker M.O.* // J. Nucl. Mater. 1988. V. 152. № 2–3. P. 310.
8. *Bobrowski P., Faryna M., Pędzich Z.* // Mater. Res. Bull. 2014. V. 57. P. 203.
9. *Wynblatt P., Chatain D.* // Acta Mater. 2013. V. 61. № 12. P. 4572.
10. *Коренев Б.Г.* Введение в теорию Бесселевых функций. М.: Наука, 1971, 288 с.
11. *Кульков В.Г.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 3. С. 43; *Kul'kov V.G.* // Tech. Phys. 2007. V. 52. № 3. P. 333.
12. *Кульков В.Г.* // Поверхн. Рент., синхротр. нейтр. иссл. 2005. № 11. С. 108.
13. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е.* // ФТТ. 1995. Т. 37. № 2. С. 536.
14. *Калинин Ю.Е., Даринский Б.М.* // МиТОМ. 2012. № 5. С. 15; *Kalinin, Y.E., Darinskii B.M.* // Met. Sci. Heat. Treat. 2012. V. 54. № 5–6. P. 221.
15. *Чувильдеев В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
16. *Pumphrey P.H., Gleiter H.* // Phil. Mag. 1975. V. 32. № 4. P. 881.
17. *Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А. и др.* Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии М.: Наука, 2014. 284 с.
18. *Кульков В.Г., Цирульников П.П., Сыщиков А.А.* // ФПСМ. 2018. Т. 15. № 3. С. 397; *Kul'kov V.G., Tsirul'nikov P.P., Syshchikov A.A.* // BPMS. 2018. V. 15. № 3. P. 397.
19. *Кульков В.Г., Васильева Ю.В.* // Персп. мат. 2009. № 7. С. 171.
20. *Дешевых В.В., Кульков В.Г., Коротков Л.Н, Тарасов Д.П.* // Комп. наностр. 2012. № 2. С. 24.