

УДК 548.4.539.214

МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ БАРЬЕРАМИ ПАЙЕРЛСА: ОЦК-МЕТАЛЛЫ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДРУГИЕ

© 2022 г. Б. В. Петухов*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119333 Россия*

**e-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 11.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

Развивается модель динамического взаимодействия дислокаций с примесной подсистемой кристаллов с высоким потенциальным рельефом кристаллической решетки (барьерами Пайерлса). К числу таких материалов относятся металлы с объемно центрированной кубической структурой, полупроводники, керамики и многие другие. Показано, что модификация примесных миграционных барьеров вблизи дислокационного ядра существенно влияет на сегрегацию примесей на движущейся дислокации. Получено аналитическое описание начальной стадии кинетики сегрегации, приводящей к аномалиям дислокационной динамики и предела текучести материалов. Построенная теория динамического взаимодействия дислокаций с примесной подсистемой кристалла учитывает обратное влияние примесей, увлекаемых движущимися дислокациями, на динамику самих дислокаций. Следствиями самосогласованного характера процесса являются: возникновение неустойчивости движения дислокаций в определенном интервале скоростей и иммобилизация дислокаций при напряжениях, значения которых ниже некоторого порога.

Ключевые слова: динамика дислокаций, сегрегация примесей, отрицательная скоростная чувствительность, неустойчивые режимы, деформационное старение, аномалии предела текучести, сингулярности активационного объема.

DOI: 10.31857/S1028096022010149

ВВЕДЕНИЕ

Влияние примесей на динамику дислокаций существенно модифицирует механические свойства кристаллических материалов и является предметом всестороннего изучения (как экспериментального, так и теоретического) [1–4]. При определенных условиях примеси диффундируют к дислокациям и осаждаются на них, приводя к так называемому “старению”. При сравнимых подвижностях дислокаций и примесей нередко возникает нестабильность пластического течения, проявляющаяся в виде скачков на деформационных кривых (эффект Портевена–Ле Шателье [5–7]).

К настоящему времени динамическое взаимодействие примесей с дислокациями хорошо изучено для материалов с ГЦК-структурой кристаллической решетки [8–13], в которых собственный потенциальный рельеф кристаллической решетки (барьеры Пайерлса) низок в сравнении с локальными чужеродными включениями (стопорами). Значительно менее изучена ситуация для

кристаллов с ОЦК-структурой, полупроводников, керамик и других материалов, в которых движение дислокаций контролируется высокими барьерами Пайерлса. Закономерности динамического старения дислокаций, зависящие от механизма их движения, различны для двух указанных типов материалов [14]. Нередко считается, что в ОЦК-металлах, в которых пластическая деформация осуществляется винтовыми дислокациями, их взаимодействием с примесями можно пренебречь. Основанием этому служит то обстоятельство, что винтовые дислокации не создают дальнедействующего поля гидростатического давления, взаимодействующего с центрами дилатации. Однако при этом не учитываются многие другие типы взаимодействий, имеющие место на межатомной шкале в дислокационных ядрах, например, химической природы. Атомистические расчеты выявляют наличие достаточно большой энергии связи примесей с винтовыми дислокациями. Так, например, в работе [15] методом функционала плотности рассчитывалось взаимодействие примесей водорода с винтовой дислокаци-

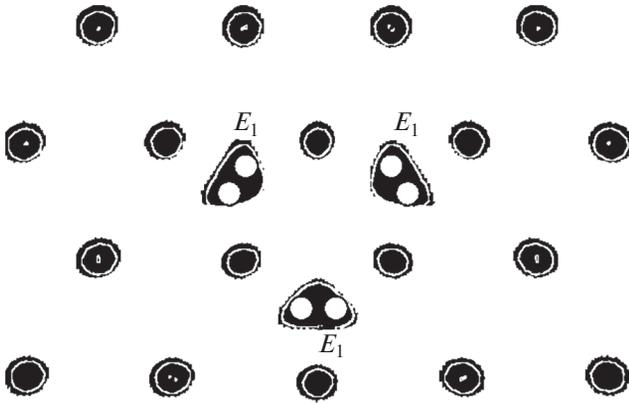


Рис. 1. Расположение узлов E_1 с максимальной энергией связи примесных атомов с винтовой дислокацией в α -Fe.

ей в W в различных позициях, и для наиболее благоприятной позиции получена довольно значительная энергия связи, равная 256 ± 32 МэВ. Шесть таких эквивалентных позиций, обозначаемых E_1 , изображены на рис. 1.

Ключевым вопросом теории динамического деформационного старения материалов является кинетика сегрегации примесей на дислокационных линиях. Однако этот вопрос в имеющихся работах освещается недостаточно последовательно и нередко кинетический закон просто постулируется [13]. Для лучшего понимания явления было бы полезно не постулировать, а вывести кинетический закон из лежащих в основе физических механизмов, хотя бы в рамках упрощенной модели. Развитие соответствующей теории и является целью настоящей работы.

МОДЕЛЬ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

В изучаемом здесь случае достаточно быстрого движения дислокации оказываются существенными малые масштабы (порядка одного или двух ближайших к ядру) периодов кристаллической решетки. Скачкообразное изменение положения дислокации приводит к перераспределению примесной атмосферы на каждом шаге, кинетика которого зависит от устройства потенциального рельефа, для миграции примесей в окрестности дислокационного ядра. Схематически простейший одномерный вид такого рельефа изображен на рис. 2. Под рассматриваемыми состояниями примесного содержания в ядре и вокруг ядра, как это для наглядности иллюстрируется на рис. 1 тремя состояниями, в действительности могут пониматься любые совокупности эквивалентных ячеек, заполняемые примесями, как, например, на рис. 1.

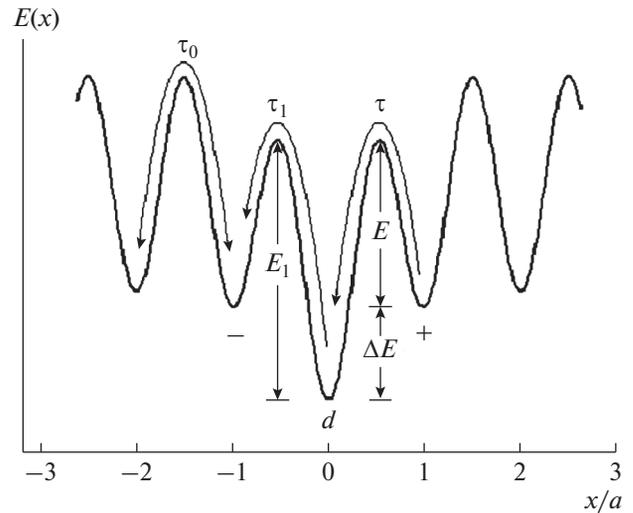


Рис. 2. Схема миграционного рельефа примесей вблизи ядра дислокации. Выделены состояния непосредственно в ядре (d), соседние предыдущее ($-$) и последующее ($+$) с указанием времен переходов примесей между этими состояниями и объемом кристалла.

Вдали от дислокации миграционный рельеф периодичен, и время τ_0 смещения примеси на период решетки имеет невозмущенное значение. В окрестности ядра потенциальный рельеф искажен взаимодействием, так что имеется глубокий минимум, отвечающий наиболее энергетически выгодному расположению примеси относительно дислокации, отмеченный на рис. 2 буквой d . Притяжение к этому положению понижает барьер E для перехода примеси в него и уменьшает время соответствующего термоактивируемого скачка $\tau = \tau_* \exp(E/kT)$ (τ_* — предэкспоненциальный фактор, считающийся постоянным) по сравнению со временем обратного перехода τ_1 или временем миграции вдали от ядра τ_0 , так что $\tau \ll \tau_0, \tau_1$. Существование пониженного барьера E для перехода примесей в ядро дислокации по сравнению с барьерами переходов E_0 в объеме кристалла приводит к необходимости выделения процессов перераспределения примесей вокруг ядра в особый класс и требует отдельного рассмотрения, как это отмечалось в [16]. Похожий подход применялся в работе [17], в которой принималось во внимание только перераспределение примесных атомов водорода между ближайшими междоузлиями при перемещении дислокации в α -Fe.

Так как считается, что дислокации движутся с достаточно большой скоростью V , время $t_a = a/V$, проводимое в одной долине кристаллического рельефа, в рассматриваемой упрощенной модели предполагается недостаточным для включения в игру примесей из более удаленных узлов кристал-

лической решетки. Здесь a – период решетки, V – средняя скорость дислокации. Изучим эволюцию примесного содержания в ядре дислокации, характеризуемого концентрацией c_d в расчете на один период решетки вдоль дислокационной линии. Введем также обозначение c для концентрации примесей в примыкающих состояниях и c_0 для средней концентрации примесей в объеме кристалла. Особый интерес для дальнейшего рассмотрения представляет поведение на начальной стадии, для которого приведем аналитическое описание.

Запишем уравнение для перераспределения примесных концентраций в течение времени t_a , когда дислокация покоится в одной из долин кристаллического рельефа в ожидании скачка в следующую долину:

$$\frac{dc_d}{dt} = c(1 - c_d)/\tau. \quad (1)$$

Правая часть уравнения (1) описывает поток примесей из примыкающих состояний в ядро (d) в единицу времени, при этом принимается во внимание, что переходы возможны лишь в незанятые состояния. Уравнение (1) легко решается при начальных условиях $c_d(t = 0) = c_{d0}$, $c(t = 0) = c_{c0}$:

$$c_d(t) = \frac{(c_{d0} + c_{c0})(1 - c_0) \exp[(1 - c_{d0} - c_{c0})t/\tau] - c_{c0}}{(1 - c_0) \exp[(1 - c_{d0} - c_{c0})t/\tau] - c_{c0}}. \quad (2)$$

УВЛЕЧЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ДВИЖЕНИИ ДИСЛОКАЦИИ

При скачке дислокации через барьер она попадает в новое состояние с невозмущенной концентрацией c_0 , а набранные ею примеси $c_d(t_a)$ сбрасываются. Примеси, оставленные в покинутой дислокацией долине кристаллического рельефа, стремятся релаксировать к новому положению дислокации. При этом величины примесного содержания, достигнутые на предыдущем шаге к моменту скачка дислокации t_a , будут играть роль начальных условий для релаксации концентраций на новом этапе $c_{c0}^{(2)} = c_d^{(1)}(t_a)$, согласно уравнению (2).

Эволюция кинетических зависимостей $c_d(t)$ для нескольких последовательных шагов, начиная от “свежей” дислокации, проиллюстрирована на рис. 3. Устанавливающееся при большом количестве переходов дислокации амплитудное значение примесного содержания в ядре c_{da}^s может быть найдено из уравнения (2) при $t = t_a$ и сравниваемых последовательных значениях $c_d(t_a)$,

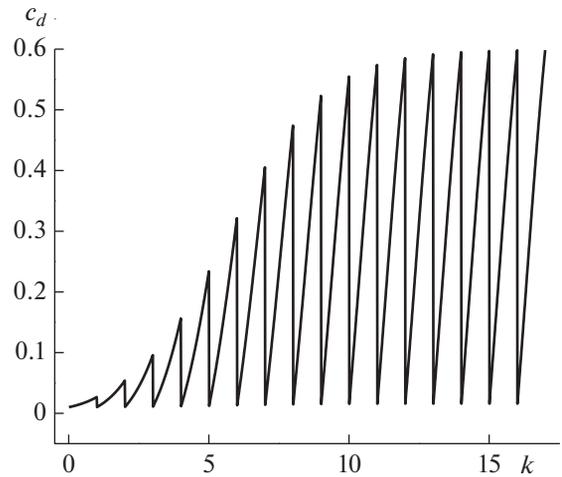


Рис. 3. Эволюция содержания примесей в дислокационном ядре для серии 16 переходов на период решетки первоначально “свежей” дислокации при $c_0 = 0.01$.

$$c_{da}^s = \frac{(c_{da}^s + c_0)(1 - c_0) \exp[(1 - c_{da}^s - c_0)t_a/\tau] - c_{da}^s}{(1 - c_0) \exp[(1 - c_{da}^s - c_0)t_a/\tau] - c_{da}^s}. \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет рассчитывать зависимость примесного содержания на дислокации от скорости ее движения V , температуры T и других параметров. Возможен также другой вариант кинетики дислокационного старения, а именно, при заданной движущей дислокацию силе (или, эквивалентно, напряжении). В этом случае следует выразить скорость движения дислокации через барьеры в зависимости от движущей силы, например, с помощью термоактивационного закона $V = V_0 \exp\{-[E_{d0} - \gamma\sigma_{\text{эф}}]/kT\}$, где E_{d0} – энергия активации движения дислокации в отсутствие нагрузки, γ – активационный объем, $\sigma_{\text{эф}}$ – эффективное напряжение. В случае, когда среднее расстояние между примесями a/c_d меньше величины порядка размера кинка $d_k \sim a(G/\sigma_p)^{1/2}$ [18, 19] (G – модуль сдвига, σ_p – напряжение Пайерлса), можно использовать усредненное описание взаимодействия между примесями и дислокациями и характеризовать его некоторым тормозящим напряжением σ_i , пропорциональным избыточной примесной концентрации: $\sigma_i = \beta(c_d - c_0)$. При этом входящее в энергию активации эффективное напряжение имеет вид: $\sigma_{\text{эф}} = \sigma - \beta(c_d - c_0)$, где σ – внешнее прикладываемое напряжение.

Так как $\sigma_{\text{эф}}$ зависит от времени, следует вычислять среднюю скорость от 0 до t_a :

$$V_{\text{av}} = \frac{1}{t_a} V_0 \int_0^{t_a} dt \exp\left\{-\frac{E_0 - \gamma(\sigma - \beta c_d(t) + \beta c_0)}{kT}\right\} = V_0 \exp\left\{-\frac{E_0 - \gamma(\sigma + \beta c_0)}{kT}\right\} \frac{\tau}{t_a} J(c_{da}^s), \quad (4)$$

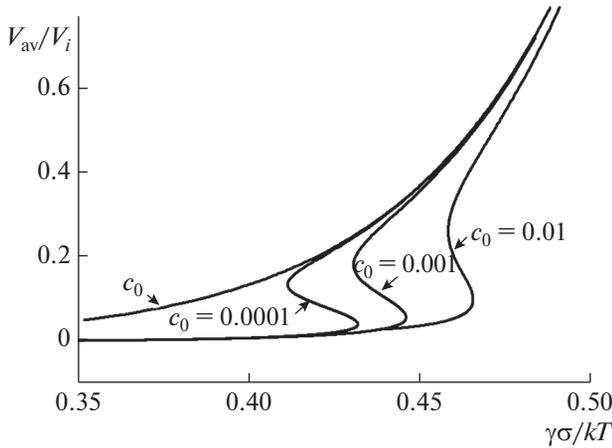


Рис. 4. Зависимость скорости дислокаций, нормированной на $V_i = a/\tau$, от напряжения для трех значений средней концентрации примесей. Значения параметров: $E/E_0 = 0.5$, $\gamma\beta/kT = 3$, $a_i = V_{d0}a/\tau_* = 1$.

$$\text{где } J(c_{da}^s) = \int_{c_0}^{c_{da}^s} \frac{dc_d}{(1-c_d)(-c_d+c_{da}^s+c_0)} \exp\left\{-\frac{\gamma\beta c_d}{kT}\right\}.$$

Уравнение, связывающее c_{da}^s с напряжением и температурой, следующее из соотношения (4), есть $\exp\{-(E_{d0} - \gamma\sigma)/kT\} = a/(V_0\tau)$ или

$$(\gamma/E_{d0})\sigma = 1 - E/E_{d0} - (kT/E_{d0}) \ln[J(c_{da}^s)V_0\tau_*/a]. \quad (5)$$

Следует иметь в виду, что c_{da}^s зависит от скорости дислокаций и, следовательно, от напряжения, которое должно находиться самосогласованным образом, приводя к

$$V_{av} = \frac{a}{\tau} \frac{1 - c_{da}^s - c_0}{\ln\left\{\frac{(1 - c_{da}^s)c_{da}^s}{(1 - c_0)c_0}\right\}}. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) дают параметрическое представление силового закона (параметр c_{da}^s), выражающего зависимость скорости дислокации от напряжения при различных значениях характеристик примесной подсистемы. Этот силовой закон иллюстрируется на рис. 4. Можно видеть, что при высоком напряжении влияние примесей мало, но с понижением напряжения вследствие сегрегации примесей в дислокационном ядре происходит изменение режима движения дислокаций с резким уменьшением их скорости. В некоторой области параметров одному значению напряжения отвечает три значения скорости, как это иллюстрируется на рис. 4. В этой области для одного из решений имеет место “отрицательная скоростная чувствительность”, когда скорость дислокации убывает с ростом напряжения. Такое поведение при макроскопических механических испытаниях нередко приводит к нестабильности

пластического течения материалов, называемой эффектом Портевена–Ле Шателье [6–10].

С помощью уравнений (5), (6) можно находить и другие представляющие интерес величины, например, так называемую “скоростную чувствительность” $d\sigma/dV$:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dV} &= -\frac{kT}{\gamma} \frac{dJ}{dc_{da}^s} \frac{dc_{da}^s}{dV} = \\ &= -\frac{kT}{\gamma} \frac{dJ}{dc_{da}^s} \left/ \left\{ \frac{(dJ/dc_{da}^s)(1 - c_{da}^s c_0) - J}{\ln\left\{\frac{(1 - c_{da}^s)c_{da}^s}{(1 - c_0)c_0}\right\}} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{J(1 - c_{da}^s c_0)(1 - 2c_{da}^s/[1 - c_{da}^s c_{da}^s])}{\ln^2\left\{\frac{(1 - c_{da}^s)c_{da}^s}{(1 - c_0)c_0}\right\}} \right\} \right. \end{aligned} \quad (7)$$

МАКРОПЛАСТИЧНОСТЬ

Будем находить скорость пластического течения $\dot{\epsilon}$ с помощью закона Орована $\dot{\epsilon} = \rho bV$, в котором плотность дислокаций ρ приближенно считается постоянной. Здесь b – величина вектора Бюргера дислокации. Выражая скорость дислокации через $\dot{\epsilon}$, находим зависимость напряжения от скорости деформации и “экспериментальный активационный объем”:

$$\gamma_{\text{exp}} = \frac{kT}{d\sigma/d \ln \dot{\epsilon}} = -\gamma \frac{J}{dJ/dc_{da}^s dc_{da}^s/d \ln V}. \quad (8)$$

Зависимость этой величины от напряжения проиллюстрирована на рис. 5. В широкой области параметров существует пик эффективного активационного объема, в размытом виде соответствующий экспериментально наблюдаемой аномалии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие примесей в ядре вследствие зацепления примесей за кристаллическую решетку тормозит движение дислокации, приводя к упрочнению материала. Специфика динамического старения дислокаций проявляется при достаточно быстром их движении и обусловлена показанным в настоящей работе наличием особой начальной стадии в кинетике перераспределения примесей вокруг дислокационного ядра. Предсказываемый рост содержания примесей обуславливает различного типа аномалии, которые неоднократно наблюдались в экспериментальных работах во многих материалах: в металлах с ОЦК-структурой Mo, V и др., в разупорядоченных твердых растворах полупроводников, при призматическом скольжении в металлах с ГПУ-структурой Ti, Zr, Be и интерметаллидах (обзор в [2, 3]). Достаточно большое увеличение содержания примесей в ядрах способно понизить подвижность дислокаций ниже наблюдаемого предела, приводя фактиче-

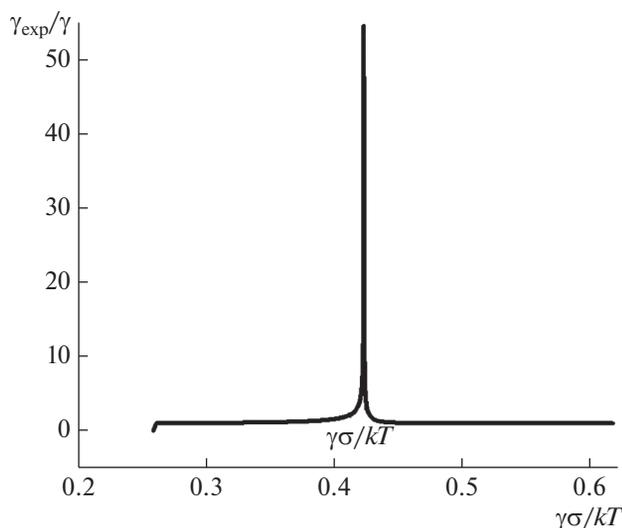


Рис. 5. Аномалия эффективного активационного объема (нормированного на значение в беспримесном материале) при $c_0 = 0.01$, $\gamma\beta/kT = 2$.

ски к иммобилизации дислокаций [20] или к охрупчиванию материала [15, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами исследования являются следующие:

1. Сформулирована модель динамического старения быстро движущихся дислокаций в примесных материалах с высоким кристаллическим рельефом, когда континуальное описание примесных атмосфер неприменимо.

2. Показано наличие стадии динамического старения дислокаций с образованием существенно неравновесного содержания примесей вблизи ядра дислокации.

3. Рассчитаны кинетические закономерности динамического старения дислокаций, обосновано отличающиеся от произвольно постулируемых в классической теории.

4. Показано, что существование стадии первоначального быстрого роста примесного содержания в дислокационном ядре является механизмом аномальной отрицательной скоростной чувствительности пластического течения материалов и наличия пиков в зависимости эффективного активационного объема от напряжения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Конфликт интересов: автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
2. Messerschmidt U. Dislocation Dynamics During Plastic Deformation. / Eds Hull R. et al. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Material Science, 2010.
3. Caillard D., Martin J.L. Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity / Amsterdam etc: Pergamon, 2003.
4. Петухов Б.В. Динамика дислокаций в кристаллическом рельефе. Дислокационные кинки и пластичность кристаллических материалов. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 385 p.
5. Portevin A., Le Chatelier F. // Trans. Am. Soc. St. Tr. 1924. V. 5. P. 457.
6. Лебедин М.А. Самоорганизация и коллективные эффекты при неустойчивой пластической деформации кристаллов. Дис. д-ра физ.-мат. наук: Ин-т физики твердого тела РАН. Черноголовка, 2002. 248 с.
7. Rizzi E., Hähner P. // Int. J. Plasticity. 2004. V. 20. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(03\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(03)00035-4)
8. McCormick P.G. // Acta Metall. 1972. V. 20. № 3. P. 351.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90028-4)
9. Van den Beukel A. // Phys. Status Solidi. A. 1975. V. 30. № 1. P. 197.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210300120>
10. Ananthakrishna G. // Physics Reports. 2007. V. 440. № 4–6. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.10.003>
11. Sills R.B., Cai W. // Phil. Mag. A. 2016. V. 96. № 10. P. 895.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1142677>
12. William A. Curtin, David L. Olmsted, Louis G. Hector, Jr. // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 875.
<https://doi.org/10.1038/nmat1765>
13. Louat N. // Scr. Metall. 1981. V. 15. № 11. P. 1167.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(81\)90290-8](https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90290-8)
14. Park S.C., Beckerman L.P., Reed-Hill R.E. // Metallurg. Trans. A. 1983. V. 14. P. 463.
<https://doi.org/10.1007/BF02644223>
15. Itakura M., Kaburaki H., Yamaguchi M., Okita T. // Acta. Mater. 2013 V. 61. P. 6857.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.064>
16. Petukhov B.V. // J. Physics: Conference Series. 2010. V. 240. P. 012012.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/240/1/012012>
17. Gong P., Katzarov I.H., Nutter J., Paxton A.T., Rainforth W.M. // Sci. Reps. 2020. V. 10. Art. 10209.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-66965-z>
18. Петухов Б.В. // Физ. мет. и металловед. 1983. Т. 56. № 6. С. 1177.
19. Petukhov B.V. // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 234–236. P. 177.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00188-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00188-3)
20. Bondarenko I.E., Eremenko V.G., Nikitenko V.I., Yakimov E.B. // Phys. Status Solidi. A. 1980. V. 69. № 2. P. 341.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210600202>

Universal Mechanism of Deformation Aging of Materials with High Crystal Relief: BCC Metals, Semiconductors and Others

B. V. Petukhov*

*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”
of Russian Academy of Sciences”, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru*

A model of dynamic interaction of dislocations with impurity subsystem of crystals with a high potential relief of the crystal lattice (Peierls barriers) is developed. Such materials include metals with a body-centered cubic structure, semiconductors, and many others. It is shown that the modification of impurity migration barriers near the dislocation core significantly affects the segregation of impurities on the moving dislocation. An analytical description of the initial stage of segregation kinetics leading to anomalies of dislocation dynamics and yield strength of materials is obtained. The constructed theory of the dynamic interaction of dislocations with the impurity subsystem of the crystal takes into account the inverse effect of impurities entrained by moving dislocations on the dynamics of the dislocations themselves. The consequences of the self-consistent nature of the process are the occurrence of instability of the movement of dislocations in a certain speed range and immobilization of dislocations at stresses with values below a certain threshold.

Keywords: dislocation dynamics, segregation of impurities in the dislocation core, synergetics of dislocation and impurity subsystems, plastic flow anomalies.